

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**  
**FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS**  
**DEPARTAMENTO DE FÍSICA DE MATERIALES**



**TESIS DOCTORAL**

**Nanocintas de FeCo para aplicaciones en  
sensores magnéticos y biotecnología**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

**Manuel Abuín Herráez**

DIRECTORES

**Arantzazu Mascaraque**  
**Marco Maicas**

Madrid, 2017

**Universidad Complutense de Madrid**

**Facultad de Ciencias Físicas**

**Departamento de Física de Materiales**

**Tesis Doctoral**



**Nanocintas de FeCo para aplicaciones en sensores  
magnéticos y biotecnología.**

**Manuel Abuín Herráez**

Dirigida por

Dra. Arantzazu Mascaraque

Dr. Marco Maicas

**Campus de Excelencia Internacional**

**UCM-UPM**

Madrid 2016





*A mis padres*

*A Espe*



*Proemio. Estoy seguro de que,  
por no ser yo una persona con formación literaria,  
alguien presuntuoso considerará razonable poderme criticar  
bajo el pretexto de que yo soy un hombre iletrado.  
¡Gente necia!*

*Ignoran tales personas que yo podría responderles de la misma manera  
que Mario replicó a los patricios romanos:*

*“Aquellos que se adornan a sí mismos con los esfuerzos  
ajenos no quieren concederme a mí mismo los propios.”*

*Dirán que por no tener yo una educación literaria no seré  
capaz de exponer lo que quiero demostrar. Pues bien,  
no saben éstos que mis hallazgos dependen más de la experimentación  
que de las palabras. La maestra de quien escribe cosas válidas es  
la experimentación y, en consecuencia, yo la consideraré como tal  
y en todos los casos a ella me remitiré.*

Leonardo da Vinci, Milán, Biblioteca Ambrosiana, Codex Atlanticus, f. 119v/327v



# Agradecimientos

Gracias a Marco Maicas y a Arantzazu Mascaraque por darme la oportunidad de realizar la tesis doctoral. El tener dos directores me ha permitido aprender el doble, trabajar en dos laboratorios diferentes y ver la ciencia desde dos puntos de vista distintos, muchas gracias. Marco, te agradezco los conocimientos en magnetismo y en simulaciones micro-magnéticas que me has dado, tu paciencia, tu calma a la hora de trabajar y tu organización. Arantzazu me has formado en estos cuatro años no para ser un doctor hoy, sino para ser un científico mañana y eso creo que pocos lo hacen. Gracias también por enseñarme a ver *lo que el ojo no ve* y por darme la libertad que me has dado estos años.

Agradezco al Programa PICATA, enmarcado dentro del Campus de Excelencia Internacional, CEI, por otorgarme financiación durante estos cuatro años para desarrollar la tesis doctoral y por su idea de promover la unión entre Grupos y Centros de investigación en la Comunidad de Madrid. Me gustaría dar las gracias de manera especial a Ana Casado por su gran trabajo al frente de la secretaría del CEI.

Gracias a Juan Rojo y a su grupo de Física de Superficies por enseñarme lo que es un grupo de investigación. Si algún día estoy al frente de uno prometo ser fiel a esas doctrinas. Agradezco además a Juan todas y cada una de las conversaciones mantenidas, por invitarme siempre a entender la física, ser capaz de explicarla y simplificarla para hacerla elegante y por mostrarme que siendo honesto se puede llegar muy lejos.

Gracias al Grupo de Dispositivos Magnéticos por su ayuda en estos años. En especial a Claudio Aroca por las productivas, motivantes, excitantes y surrealista conversaciones sobre Ciencia y todo lo demás. Cada vez que iba a ver a Marco y te veía en el laboratorio concentrado e ilusionado como si fuera la primera vez que trabajabas allí alucinaba. Gracias a José Luis Prieto, a María del Mar Sanz y a Manuel Muñoz por ayudarme siempre que lo he necesitado. Suerte a Andrea Migliorini, Marina Pérez y a Cristina López en su tesis doctoral.

Gracias al ISOM como institución, por darme la oportunidad de realizar mi trabajo en sus instalaciones. Quería agradecer de forma especial a David por su manera de trabajar, ha sido mi mayor maestro en la sala blanca. También quiero dar las gracias a Maika, su ayuda desde el minuto uno que entre en la sala blanca fue para mi impresionante. Mucha suerte amiga espero que te vaya todo bien. Y por supuesto tengo unas palabras para Oscar García y Fernando Contreras, los que mantiene el ISOM en pie, como dice esa canción *ochentera*, yo hacía ¡Chas! y aparecíais a mi lado, mil millones de gracias.

Lucas Pérez, si los agradecimientos se ordenasen por antigüedad, para ti deberían ser mis primeras líneas. Tu me diste la oportunidad de entrar en un laboratorio por primera vez para hacer ciencia y te lo agradeceré siempre. Gracias Noemi Carmona por darme la oportunidad de formar parte del mundo de los vidrios. He aprendido mucho contigo, espero que nuestros caminos se crucen en el futuro y podamos volver a trabajar juntos. Miki para mi eres un ejemplo, sé que no te gustará mucho serlo, pero alucino con la carga de trabajo que siempre tienes y aun así siempre sacas un rato para hablar conmigo siempre que te lo pido. Te agradeceré siempre la ayuda recibida con las medidas Kerr. Agradezco a Miguel Ángel González Barrio el conocimiento que me dio hace ya unos años sobre el Ultra-Alto-Vacío, la libertad que me diste para “cacharrear” en el laboratorio creo que me ha servido en los años sucesivos para no tener miedo al enfrentarme a cualquier sistema experimental nuevo. Óscar Rodríguez muchas gracias por tu amistad y por tus horas en la Dehesa de la Villa o en la Casa de Campo hablando de todo mientras nos poníamos en forma. Rocío Rachal muchísimas gracias por tu apoyo y comprensión. Creo que en estos años siempre has tenido el *feeling* de saber decirme lo que necesitaba en cada momento. La sala blanca da para hablar mucho y tú siempre conseguías animarme cuando hablábamos. Aprendí a relativizar este mundo gracias a ti. Gracias a Milagros Ramos por la oportunidad de trabajar en su laboratorio de biomedicina. Por enseñarme ese mundo tan vivo (y complicado) y por los infinitos *mails* y horas en su despacho hablando de física y de biología. A Germán Castro por su ayuda en todos los turnos en SpLine que he realizado. Gracias Antonio Tejada por enseñarme tanto en tan pocas semanas en SOLEIL y en Nancy.

Gracias a Mario Amado por aquel consejo, lo recuerdo cada día... Gracias a Irene Palacio (*Escarola*) por todo lo bueno vivido. A Belén Alemán, Clara González, Javi Munárriz y Ángela Llavona mil gracias por acogerme en la becaria desde el primer día como si fuera uno de los vuestros y con el paso de los años demostrarme vuestra amistad. Gracias también al resto de la vieja guardia (Beatriz Martínez, María Vila, Javier Bartolomé, Javier

del Valle, Fernando Gálvez, Luis Ruiz-Valdepeñas, Alicia Gómez, Cristian Vasquez, Belén Sotillo, Teresa Cebriano e Iñaki López) por la bonita piña que fuimos durante años. A la nueva guardia (Miguel, Felix, Marta, Sandra, Paloma, Victor) suerte.

Quería agradecer de forma especial a “*Los Magnéticos Superficiales*” por estos últimos años juntos. Alicia Prados eres un ejemplo de profesionalidad, una científica con mayúsculas. Tu dedicación en todo lo que haces es admirable. Belén Cortes me siento muy identificado contigo aunque quizás nunca te lo he dicho, pero tu llegada al grupo, tu modo de trabajo, tu interés en buscar la mejor aplicación para sus dispositivos fabricados me recuerda mucho a mi. No dejes de pensar en “bio”. Y por último, Jesus López mi mejor amigo en estos años. Que sepas que aunque nunca me perdones la nota que te puse en la asignatura de Defectos en Sólidos, estaré a tu lado siempre que me necesites. Ya sea para esquiar en Benasque, correr por la ciencia, hacernos un turno en Grenoble o para unas cañas piratas.

Gracias Johanna Akerman por enseñarme el sistema de crecimiento de la Sala Blanca del ISOM y como buena argentina, por ser mi psicoanalista hace un año en Dresden. Gracias a Aida Serrano y a Álvaro Muñoz por todas las horas de aprendizaje con vosotros en el ESRF. Gracias a Carlos Romero por enseñarme y ayudarme siempre que lo he necesitado, te tengo un respeto y admiración enorme.

*I would like to thank Prof. Michael McHenry for allowing me to learn in his laboratory at the Carnegie Mellon University. Grateful thanks to Alex Leary, for your great help in my stay, your valuable ideas and for teaching me.*

Este preámbulo disfrazado de agradecimientos, en donde cada autor se auto-complace a través de amables palabras con sus vecinos próximos debe finalizar con un recuerdo especial a mi familia. Sin Manuel Abuín y Úrsula Herráez nunca hubiese llegado hasta aquí. Quizás nunca se lo agradezca como se lo merecen, pero que al menos quede aquí constancia de mi amor hacia ellos. El tercer punto que define mi plano vital es Espe. Creo que con todo lo que has tenido que aguantar estos años, las múltiples charlas que me has oído reparar, los comentarios en alto sobre física que he soltado y tus preguntas de chica curiosa; la carrera de CC. Físicas la tienes casi convalidada y el título del Master de Materiales hecho. Has sufrido, día tras día, “el parto” de este libro tanto o más que yo, por lo que te debo “uno” ...





# Índice general

<b>Resumen</b>	<b>I</b>
<b>Summary</b>	<b>V</b>
<b>1 Introducción: nanotecnología, magnetismo y aplicaciones biomédicas</b>	<b>1</b>
1.1 La nanotecnología . . . . .	2
1.2 El magnetismo y la nanoescala . . . . .	3
1.3 La simulación micromagnética . . . . .	5
1.4 La aleación FeCo . . . . .	7
1.5 Magnetismo, nanopartículas y biotecnología . . . . .	8
1.5.1 Nanopartículas magnéticas . . . . .	9
1.5.2 El magnetismo y la hipertermia . . . . .	10
1.6 Objetivos del trabajo . . . . .	13
1.7 Organización del trabajo . . . . .	14
<b>2 Técnicas Experimentales</b>	<b>15</b>
2.1 Técnica de fabricación: pulverización catódica de tipo magnetrón . . . . .	16
2.2 Técnicas de procesado . . . . .	19
2.2.1 Microestructuras: litografía óptica . . . . .	19
2.2.2 Nanoestructuras: litografía electrónica . . . . .	20
2.3 Técnicas de caracterización estructural . . . . .	22
2.3.1 Difracción de rayos X . . . . .	22
2.3.2 Espectroscopía de rayos X . . . . .	23
2.4 Técnicas de caracterización de la composición química . . . . .	24
2.4.1 Espectroscopía de electrones Auger . . . . .	24
2.4.2 Espectroscopía de rayos X por energía dispersiva . . . . .	25
2.5 Técnicas de caracterización superficial y morfológica . . . . .	26
2.5.1 Microscopía electrónica de barrido . . . . .	26

2.5.2	Microscopía de fuerzas atómicas . . . . .	26
2.5.3	Microscopía electrónica de transmisión . . . . .	27
2.6	Técnicas de caracterización magnética . . . . .	28
2.6.1	Magnetometría de Muestra Vibrante . . . . .	28
2.6.2	Efecto Kerr magneto-óptico . . . . .	29
2.7	Parámetros de las simulaciones micromagnéticas . . . . .	31
2.8	Sumario . . . . .	34
<b>3</b>	<b>Estudio de las propiedades magnéticas en películas delgadas de FeCo</b>	<b>35</b>
3.1	Alta presión y alto flujo de entrada de Ar. . . . .	37
3.1.1	Propiedades magnéticas . . . . .	37
3.1.2	Estudio estructural. . . . .	39
3.2	Baja presión y bajo flujo de entrada de Ar. . . . .	43
3.2.1	Propiedades magnéticas. . . . .	44
3.2.1.1	Comparación entre muestras crecidas con diferentes presiones y flujo de Ar. . . . .	47
3.2.2	Composición química. . . . .	47
3.2.3	Estudio de la superficie: rugosidad. . . . .	49
3.2.4	Presencia de posibles óxidos en la película magnética. . . . .	51
3.2.5	Caracterización estructural. . . . .	54
3.2.5.1	Caracterización estructural mediante Difracción de Rayos X. . . . .	54
3.2.5.2	Caracterización estructural mediante Espectroscopía de Absorción de Rayos X. . . . .	55
3.2.6	Relación entre la estructura y las propiedades magnéticas de las películas delgadas. . . . .	60
3.3	Conclusiones. . . . .	63
<b>4</b>	<b>Series ordenadas en 2-D de nanocintas bicapa de FeCo.</b>	<b>65</b>
4.1	Simulaciones micromagnéticas de una nanocinta bicapa aislada. . . . .	66
4.1.1	Estados fundamentales. . . . .	68
4.1.2	Estados meta-estables. . . . .	68
4.1.3	Procesos de imanación. . . . .	70
4.1.4	Probabilidad de producir la inversión de la imanación en uno o en dos saltos . . . . .	74
4.1.5	Influencia de la anisotropía cristalina, K . . . . .	76

4.1.6	Influencia del espesor de la capa no magnética. . . . .	77
4.1.7	Influencia de los espesores de las capas magnéticas. . . . .	81
4.1.7.1	Bicapas con distinto espesor. . . . .	81
4.1.7.2	Bicapas con el mismo espesor. . . . .	83
4.1.8	Influencia de la forma de los bordes de la nanocinta . . . . .	84
4.2	Simulaciones micromagnéticas de una serie ordenada en 2-D de nanocintas bicapa. . . . .	86
4.3	Resultados experimentales. . . . .	91
4.3.1	Películas delgadas de FeCo . . . . .	91
4.3.2	Serie ordenada en 2-D de nanocintas de FeCo . . . . .	92
4.3.2.1	Caracterización del crecimiento . . . . .	93
4.3.2.2	Análisis del espesor . . . . .	94
4.3.2.3	Caracterización magnética . . . . .	96
4.3.2.4	Aplicación como sensor magnético. . . . .	99
4.4	Conclusiones. . . . .	102
<b>5</b>	<b>Muerte celular inducida por campos magnéticos a baja frecuencia</b>	<b>105</b>
5.1	Caracterización de las estructuras magnéticas. . . . .	106
5.1.1	Microcintas: Tipo A y Tipo B. . . . .	107
5.1.2	Nanocintas: Tipo C. . . . .	109
5.1.3	Estudio de los campos que inducen la desimanación de las nanocintas. . . . .	113
5.2	Cultivo celular. . . . .	116
5.3	Localización de las nanocintas en el sistema <i>in vitro</i> . . . . .	117
5.4	Biocompatibilidad: Ensayo de liberación de la enzima lactato deshidrogenasa (LDH. . . . .	121
5.5	Tratamiento magnético aplicado a las células <i>in vitro</i> . . . . .	122
5.6	Muerte celular: necrosis y apoptosis. . . . .	125
5.6.1	Análisis de la muerte celular mediante ensayo de calceína-acetometoxy (calceína AM) / Ioduro de propidio (IP). . . . .	125
5.6.2	Análisis de la muerte celular mediante ensayo de TUNEL: Fluoresceína / Hoechst 33342. . . . .	129
5.6.3	Mecanismos de muerte celular. . . . .	131
5.7	Conclusiones. . . . .	133
<b>6</b>	<b>Conclusiones</b>	<b>135</b>

<b>A Simulaciones para una nanocinta monocapa.</b>	<b>141</b>
A.1 Simulaciones micromagnéticas de una nanocinta monocapa de FeCo aislada.	141
A.1.1 Estados fundamentales. . . . .	141
A.1.2 Estados Meta-estables. . . . .	143
A.1.3 Procesos de imanación. . . . .	144
A.1.4 Dependencia con la anisotropía cristalina, $K$ . . . . .	147
A.1.5 Influencia del mallado a lo largo del eje $z$ . . . . .	148
A.1.6 Dependencia con el espesor de la capa magnética de FeCo. . . . .	149
A.1.7 Influencia del factor de amortiguamiento: <i>Damping Factor</i> . . . . .	151
A.1.8 Efecto de la dirección del campo magnético externo aplicado. . . . .	152
A.2 Simulaciones micromagnéticas de una serie ordenada en 2-D de nanocintas monocapa. . . . .	153
<b>B Fabricación de micro-nanocintas y su liberación en medio líquido</b>	<b>161</b>
B.1 Microcintas: tipo A y B. . . . .	162
B.2 Nanocintas: tipo C. . . . .	165
<b>Publicaciones</b>	<b>169</b>
<b>References</b>	<b>171</b>

# Resumen

Uno de los temas de investigación que mayor interés despierta entre los materiales magnéticos es el estudio de los materiales de baja dimensionalidad. Estos materiales no solo resultan interesantes por sus potenciales aplicaciones tecnológicas sino también por la posibilidad de estudiar nuevos fenómenos físicos que sólo se muestran a escala muy pequeña. La tecnología de fabricación actual permite fabricar nuevos materiales con dimensiones en la escala nanométrica lo que ha hecho surgir nuevas aplicaciones en diversas áreas. El trabajo que se presenta a continuación está relacionado con dos de ellas: los dispositivos magnéticos y la biomedicina.

Las técnicas de fabricación de materiales nanoestructurados son muy variadas pudiendo ser tanto físicas como químicas. En el caso de las nanopartículas magnéticas, las técnicas químicas son muy utilizadas en general ya que se puede obtener gran cantidad de material y resultan más económicas. Las técnicas físicas, por su parte, permiten la producción de una menor cantidad de material pero pueden trabajar con una amplia variedad de composiciones y permiten un gran control sobre la estructura. La combinación de técnicas de lámina delgada junto con litografía óptica o electrónica es un ejemplo de estas últimas. Gracias a ellas se han podido fabricar nanoestructuras complejas como los antiferromagnéticos sintéticos, materiales con varias capas magnéticas que interaccionan magnetostáticamente y que permiten diferentes estados de imanación en ausencia de campo aplicado. Estructuras como éstas son interesantes en áreas como dispositivos magnéticos o biomedicina, en las que sus propiedades pueden dar lugar a nuevas aplicaciones.

En este trabajo se plantea el estudio de nanoestructuras magnéticas multicapa con una geometría tal que favorece la presencia de diferentes estados magnéticos en la remanencia. Estas estructuras están orientadas hacia su aplicación en dispositivos magnéticos y tecnología biomédica. El material magnético estudiado ha sido una aleación de FeCo por su gran imanación de cara a favorecer sus posibles aplicaciones. La primera parte del trabajo se centra en la fabricación de láminas delgadas de este material y su caracterización. En

la segunda parte se estudia el proceso de fabricación de las nanoestructuras multicapa así como sus propiedades comparándolas con las esperadas a partir de simulaciones micromagnéticas. En la tercera parte se estudia la liberación de dichas nanoestructuras en medio líquido y su aplicación en ensayos *in-vitro* de muerte celular inducida.

Las muestras han sido fabricadas mediante la combinación de pulverización catódica de tipo magnetrón y litografía óptica o por haz de electrones, en función de las dimensiones de la estructura obtenida. Todo el procesado se ha realizado en una Sala Blanca, en condiciones de baja contaminación.

Para la caracterización magnética se han usado dos tipos de técnicas: magnetometría de muestra vibrante y medidas basadas en el efecto Kerr magneto-óptico. Se han utilizado técnicas de difracción y de absorción de rayos X para obtener la estructura cristalina, el tamaño de grano y las distancias interatómicas que han servido para realizar un análisis de las tensiones internas. La morfología de las estructuras ha sido obtenida mediante microscopía electrónica de barrido y de transmisión así como por microscopía de fuerzas atómicas. Con esta técnica también se ha estudiado la rugosidad de las superficies y el espesor de las nanoestructuras. El análisis químico para obtener la composición de la aleación y descartar la presencia de óxidos se ha realizado mediante espectroscopía de rayos X por energía dispersiva y espectroscopía Auger respectivamente. Se ha llevado a cabo un estudio de los procesos de imanación en las nanocintas mediante el simulador micromagnético *LLG Micromagnetics Simulator<sup>TM</sup>*.

En primer lugar, se ha conseguido controlar las propiedades magnéticas de películas delgadas de FeCo mediante la variación de los siguientes parámetros de crecimiento: la presión de Ar, el flujo de entrada de este gas en el sistema, el tipo de fuente de potencia (fuente continua y fuente pulsada) y los valores de potencia de la fuente. La morfología, la rugosidad, el tamaño de grano y la composición química no se modifican de forma significativa. Se ha demostrado que los cambios observados en las propiedades magnéticas de las películas delgadas están relacionados con cambios en la estructura cristalina, en concreto con tensiones en la red.

A continuación se han diseñado y fabricado series ordenadas en dos dimensiones formadas por nanocintas con una única capa magnética (estructura monocapa) y con dos capas con un separador no-magnético (estructura bicapa) mediante el uso de litografía de haz de electrones. Se ha estudiado la interacción magnética entre ellas con el fin de controlar los campos de conmutación y de saturación magnética a lo largo del eje de fácil y difícil imanación respectivamente. Este control se ha llevado a cabo mediante la variación

del espaciado lateral entre las nanocintas de cada serie ordenada. Se ha propuesto el diseño de un dispositivo basado en este tipo de configuración que podría ser utilizado como sensor o codificador magnético.

Por último, se han producido y posteriormente liberado en un medio líquido, tres tipos de nanocintas bicapa rectangulares para tratamientos en cultivos celulares mediante la aplicación de campos magnéticos de  $\sim 1$  mT a frecuencias del orden de los Hz. Las dimensiones de las cintas con las que se ha trabajado han abarcado la micro y la nanoescala. Se han observado dos localizaciones de estas estructuras en las células. Esta distribución de las cintas en el cultivo celular genera dos posibles caminos de muerte en la célula al aplicar el campo magnético externo. El porcentaje de muerte por necrosis ha sido estudiado mediante ensayos de calceína-acetometoxy / Ioduro de propidio obteniendo entre el 20 % y el 32 % muerte celular en función de tipo de cinta y la frecuencia utilizada. El porcentaje de muerte por apoptosis ha sido estudiado mediante un ensayo TUNEL. En este estudio el porcentaje de muerte celular oscila entre el 10 % y el 25 % en función del tipo de cinta y la frecuencia. Esta aplicación puede ser una alternativa a la hipertermia con nanopartículas magnéticas ya que permite una mejor focalización en las células objetivo y la utilización de campos de menor frecuencia.





# Summary

Magnetic properties of low dimensional materials are considered one of the main research topics worldwide. These materials are interesting not only for its potential technological applications but also for the possibility of studying new physical phenomena that only appear at a very small scale. Current technology allows manufacturing new materials with dimensions on the nanometer scale which has given rise to new applications in various areas. The work presented below is related to two of them: magnetic devices and biomedicine.

Nanomaterials fabrication techniques can be either physical or chemical. Chemical techniques are generally more widely used in the case of magnetic nanoparticles due to the big amount of material that can be obtained and its lower costs. On the other hand, the nanoparticle production using physical techniques is lower, but they allow a wide variety of compositions and have a greater control over the structure. An example of this fabrication technique is the combination of thin film growing techniques with optical or electron-beam lithography. Using these methods, complex nanostructures have been manufactured like synthetic antiferromagnetic devices, that is, materials with several magnetic layers which interact with each other and allow different magnetization states in the absence of an external magnetic field applied. Such structures are of interest in areas like magnetic devices or biomedicine, in which their properties may lead to new applications that do not require a large amount of material.

In this work we have studied multilayer magnetic nanostructures with a geometry that favors the presence of different magnetic states in the remanence state. These structures have been fabricated considering their potential applications in magnetic devices and biomedical technology. The magnetic material studied is the FeCo alloy due to its large magnetization, which favors its possible applications. The first part of the work is focused on the fabrication of FeCo thin films and the study of their magnetic and structural characterization. In the next step, multilayer nanostructures fabrication process has been developed. Their magnetic properties have been measured experimentally and compared

to micromagnetic simulations. Finally bilayer nanoribbons have been released in a liquid and used in *in-vitro* studies of cell death.

The samples have been fabricated by magnetron sputtering and optical or electron-beam lithography depending on their size. All the fabrication processes have been carried out in a cleanroom with a low level of environmental pollutants.

Several complementary experimental techniques were used to characterize the properties of the samples. Magnetic properties were measured in a commercial Vibrating Sample Magnetometer and in a built-in Magneto-Optical Kerr Effect system. X ray diffraction and absorption techniques have been used in order to get crystallographic structure and internal stress analysis. The morphology has been studied by scattering and transmission electron microscopies as well as atomic forces microscopy. This latter technique has also been used to measure surface roughness. We have performed Auger electron spectroscopy to obtain the detailed chemical composition of the films. A study of magnetization processes in nanoribbons has been carried out using the LLG Micromagnetics Simulator.

We have demonstrated that the magnetic properties of the samples depend strongly on the source used, being either continuous or pulsed, even for the same growing power. Although the relationship between stress and magnetic properties is well known, we have demonstrated that the small changes induced in the structure by changing the growth conditions are large enough to tune the coercivity and the direction of the easy axis, allowing us to easily tailor these properties by simply choosing the source or the power.

2-D arrays of FeCo bilayer nanoribbons have been designed and manufactured using electron beam lithography. We have studied their magnetic properties both experimentally and also using micromagnetic simulations. These kinds of structures have a well-defined magnetic signature that depends on the properties of the isolated nanoribbons and the lateral spacing in the arrays. The results are relevant from a technological point of view as it is possible to use them as sensors or magnetic tags.

Finally, three kinds of micro/nanoribbons have been produced and released in a solution of cells culture through the application of magnetic fields of 1 mT at a low frequency (in the range of tens of Hz). Two locations of the micro-nanoribbons in the cellules have been observed. This distribution of the micro/nanoribbons in the cells culture gives two possible ways of cell death when applying an external magnetic field. The percentage of death via necrosis has been measured through the Calcein-AM with propidium iodide (PI) test, getting between 20 % and 32 % of cellular death depending

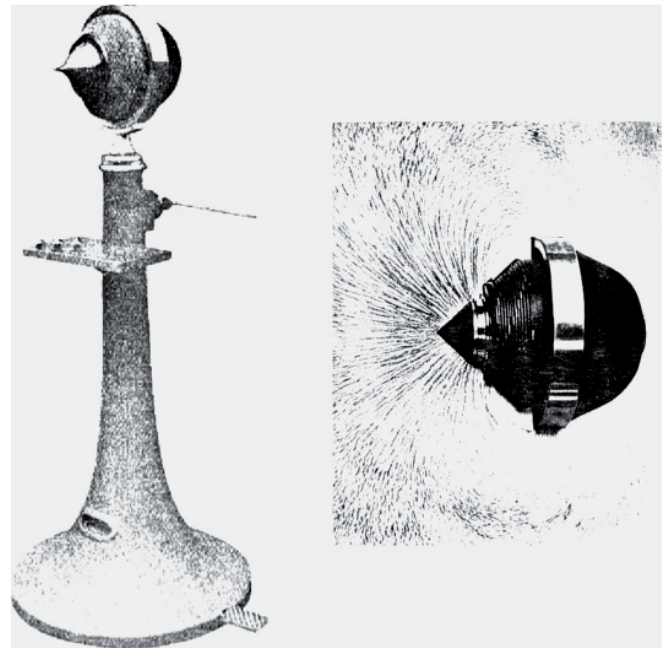
on the ribbon size and working frequency used. The percentage of death via apoptosis has been studied with the TUNEL-test. In this study the percentage of cellular death fluctuate between 10 % and 25 %. This application may be an alternative to hyperthermia with magnetic nanoparticles as it allows a better focusing effect on the cells and require fields with lower frequencies.



## Capítulo 1

# Introducción: nanotecnología, magnetismo y aplicaciones biomédicas

*Los materiales nanoestructurados desempeñan cada día un papel más importante en muchos campos tecnológicos debido al aprovechamiento de las propiedades singulares que adquieren cuando se fabrican a una escala muy pequeña. De entre ellos, los materiales magnéticos destacan por sus potenciales aplicaciones en muy diversos sectores. En este capítulo se presenta una breve introducción a las nanoestructuras magnéticas y sus aplicaciones, especialmente en el campo de los micro/nanodispositivos y de la tecnología biomédica.*



## 1.1 La nanotecnología

La nanotecnología abarca los procesos de fabricación y manipulación de materiales y dispositivos a una escala que puede considerarse entre 1 y 1000 nm. En estas dimensiones, los materiales exhiben propiedades físicas y químicas distintas que las que se observan a escalas mayores. Es de esperar que el aprovechamiento de estas nuevas propiedades produzca grandes avances tecnológicos a medida que se descubran nuevos efectos en la nanoescala.<sup>1</sup> La nanotecnología no sólo ha producido una revolución en el campo de la ciencia, existen numerosas aplicaciones que se usan de forma habitual y que han influido en la economía y en la sociedad gracias a los avances en la nanoescala. Algunos ejemplos que han producido un gran impacto son: los convertidores catalíticos en automóviles que ayudan a eliminar los contaminantes del aire,<sup>2</sup> los dispositivos en equipos electrónicos que facilitan la lectura y escritura en el disco duro,<sup>3,4</sup> los nanocristales utilizados para crear filtros solares que bloquean las radiaciones ultravioletas dañinas del sol,<sup>5</sup> los nanocristales de plata que actúan como bactericidas,<sup>6</sup> etc.

Por otro lado, la mayor parte de los elementos biológicos tienen dimensiones nanométricas. Como ejemplos de estos elementos biológicos podemos destacar: las proteínas que llevan a cabo las operaciones internas de la célula y tienen sólo 3 - 20 nm de tamaño; o los virus que atacan a las células humanas y tienen alrededor de 10 - 200 nm; o las moléculas de los fármacos utilizados para combatir estos virus que poseen dimensiones < 5 nm.

En el campo de la electrónica la nanotecnología ha conseguido ya grandes avances<sup>7-9</sup> como, por ejemplo: el incremento en la densidad de almacenamiento de información combinada con la reducción en el consumo de energía, el desarrollo de nuevos dispositivos basados en nanoestructuras (como el CNT-FET *Carbon Nanotube based Field Effect Transistor*)<sup>10</sup> o el desarrollo de nuevas memorias (MRAM *Magnetic Random Access Memory*).<sup>11</sup> Además, se han podido combinar con otro tipo de dispositivos como los mecánicos (NEMS *Nanoelectromechanical Systems*)<sup>12</sup> y ópticos.<sup>13</sup>

En el futuro, se vaticinan igualmente numerosos descubrimientos que harán posible la fabricación de materiales más ligeros y resistentes. Es de suponer que se fabriquen dispositivos y sistemas de procesamiento de la información de mucha mayor capacidad, así como nuevos sensores fotoquímicos y biológicos.<sup>14</sup> Y no sólo dentro del campo de la tecnología de la información, también habrá innovaciones potencialmente revolucionarias en las áreas de la ciencia biomédica tanto en el diagnóstico, como en la terapia y la imagen.<sup>15</sup>

Hay varias razones por las que el comportamiento y las propiedades físico-químicas de los materiales son diferentes en la nanoescala.<sup>16</sup> En primer lugar, hay que considerar los efectos cuánticos, que dan lugar a nuevas propiedades del material,<sup>17,18</sup> debido a que en el régimen de la nanoescala las dimensiones de los objetos son comparables a las longitudes características del material. La segunda característica es que las propiedades de los materiales se vuelven dependientes del tamaño de la nanoestructura.<sup>19</sup> Esto último es diferente a lo que sucede en la macroescala, donde el hecho de dividir por la mitad un material no genera alteraciones en sus propiedades físicas fundamentales. Sin embargo, en la escala nanométrica la proporción de átomos que están en la superficie se vuelve significativa.<sup>20,21</sup> Las propiedades de la superficie son intrínsecamente diferentes a las del volumen. En un material macroscópico, la superficie resulta irrelevante en relación a su importancia relativa a las propiedades finales del material. Pero en una nanopartícula de 10 nm, el 10 % de los átomos están en la superficie y si la nanopartícula posee 2 nm la proporción de átomos en superficie aumenta hasta el 50 %. Otro efecto importante es el tamaño relativo entre el material y el elemento sobre el que se focaliza su efecto. Por ejemplo, en el caso biológico de interacción con células el hecho de que la nanoestructura tenga dimensiones más pequeñas que ésta permite focalizar su efecto en una célula sin afectar a las que la rodean.

## 1.2 El magnetismo y la nanoescala

En la actualidad el magnetismo o los fenómenos magnéticos forman parte inseparable de la vida diaria, siendo probablemente en la grabación magnética<sup>22</sup> donde se han producido los mayores avances hasta la fecha. Hoy en día se han llegado a fabricar nanoestructuras magnéticas con una amplia variedad de geometrías, tales como nanopartículas, nanotubos, nanohilos, películas delgadas, multicapas, *dots*, *anti-dots*, anillos, etc. El comportamiento magnético de estos materiales nanoestructurados y su rendimiento para aplicaciones específicas, depende no sólo de sus propiedades magnéticas intrínsecas sino de las interacciones magnéticas a corto y largo alcance. Por ejemplo, uno de los campos en los que la interacción magnética juega un papel importante es en los sistemas de almacenamiento de información. Actualmente, para la grabación de un solo bit, se usan múltiples granos los cuales interaccionan entre sí. El rendimiento de los discos duros está siendo continuamente mejorado buscando optimizar: la relación señal-ruido, la estabilidad térmica y el campo de conmutación máximo.



El estudio de la interacción entre nanoelementos magnéticos y sus procesos de imanación es actualmente una de las áreas más activas e innovadoras en el campo del magnetismo.<sup>23</sup> Buena parte de la tecnología actual se basa en el acoplamiento entre nanoestructuras magnéticas, como ocurre en el caso de nuevas memorias 3-D,<sup>24</sup> dispositivos lógicos magnéticos,<sup>25–27</sup> sistemas ferroicos artificiales,<sup>28,29</sup> dispositivos de emisión en alta frecuencia.<sup>30</sup> Además, recientemente, los materiales nanoestructurados han introducido muchas mejoras en lo relativo a la producción de imanes.<sup>27,30</sup>

Al igual que las propiedades electrónicas, ópticas y químicas de los materiales evolucionan con el tamaño de la estructura, las propiedades magnéticas intrínsecas de un material se ven afectadas con la reducción del tamaño de la estructura. La formación de dominios magnéticos está fuertemente condicionada por las dimensiones de la estructura y, por consiguiente, por su energía magnetostática. El tamaño medio de los dominios magnéticos es una función de los tres parámetros: la energía de canje ( $1 \text{ eV/átomo}$ ), la anisotropía magnetocristalina ( $10^{-3} \text{ eV/átomo}$ ) y la energía dipolar ( $10^{-6} \text{ eV/átomo}$ ). Todos estos parámetros condicionan no sólo la formación de dominios sino el tamaño de las paredes magnéticas que los separan. En un material nanoestructurado, cuando el tamaño de nanopartícula magnética disminuye por debajo de un cierto valor crítico, una pared de dominio resulta energeticamente desfavorable y la configuración monodominio se convierte en la configuración de menor energía. Puede hacerse una estimación del diámetro crítico de una nanopartícula por debajo del cual tiene lugar la formación de un monodominio considerando el canje, la anisotropía y la energía magnetostática.<sup>31,32</sup> Por debajo de un determinado tamaño, no sólo la configuración resultante es el monodominio sino que aparecen efectos nuevos como el superparamagnetismo.<sup>33</sup> Para dimensiones muy pequeñas el desorden producido por el efecto de la temperatura prevalece sobre el orden magnético. Por ejemplo, en el caso del Fe el superparamagnetismo puede encontrarse en nanopartículas con tamaños inferiores a  $16 \text{ nm}$ .

Los materiales magnéticos utilizados en la mayoría de las aplicaciones, requieren estar magnéticamente ordenados a las temperaturas a las que se van a utilizar y, en la mayoría de los casos, es deseable que tengan una alta imanación. Pero la modificación de esta última propiedad es limitada. La imanación de saturación es el momento magnético por unidad de volumen, es decir, el número de átomos presentes en la unidad de volumen multiplicado por el momento magnético atómico. Por lo tanto, aunque puede ser optimizado, nunca podrá ser mejorado en órdenes de magnitud, ya que el momento magnético atómico es del orden del magnetrón de Bohr y el número de átomos en la unidad de volumen en un sólido es del orden de  $10^{23} \text{ cm}^{-3}$  y no varía demasiado al modificar su estructura.

El campo coercitivo de un material magnético (densidad de flujo magnético necesario para reducir la imanación desde la saturación magnética a cero) sí se puede mejorar de manera significativa controlando la micro-nanoestructura del material y su composición.

La coercitividad está también muy relacionada con la anisotropía. Esta propiedad local del material explica el hecho de que el espín en un átomo tenga orientaciones preferentes cuando el átomo está rodeado de otros átomos vecinos. Es decir, la anisotropía magnética tiende a fijar el momento magnético en una dirección preferente dificultando así la orientación global de la imanación en otras direcciones. En general, una mayor anisotropía conlleva un campo coercitivo mayor. Por tanto, modificando la anisotropía, es posible modificar el campo coercitivo de los materiales magnéticos. Esto se lleva a cabo mediante modificaciones estructurales y cambios en la anisotropía del material a escala microscópica. Incluso variando el tamaño de nanopartículas magnéticas monodominio se puede modificar el campo coercitivo que presentan, como se demostró ya en 1963 con partículas de FeCo.<sup>34</sup>

### 1.3 La simulación micromagnética

Desde hace décadas, la investigación de películas magnéticas con un espesor del orden de los nanómetros ha sido un aspecto importante del estudio de materiales magnéticos blandos debido a sus aplicaciones en tecnología electrónica.<sup>35</sup>

Con el uso de la litografía electrónica, éstas películas delgadas pueden convertirse en series ordenadas de nanoestructuras magnéticas. En estas series, la anisotropía de forma proviene principalmente del espaciado entre los elementos que la forman y de su geometría. Se ha demostrado que estos parámetros condicionan fuertemente los procesos de imanación en dichas series ordenadas.<sup>36,37</sup> El control de estos parámetros permite la explotación de estos sistemas para la fabricación de sensores y etiquetas magnéticas.<sup>38</sup> Además, existen desarrollos recientes en los cuales cada elemento magnético tiene una subestructura con elementos más pequeños que presentan interacción dipolar, lo que ha permitido la fabricación de estructuras de conmutación *multi-bit* que pueden ser utilizadas como etiquetas identificadoras.<sup>39</sup> Existe un gran potencial en este tipo de sistemas, en los que los elementos individuales, que por si solos tienen un cierto comportamiento magnético, pueden generar respuestas más variadas y complejas ante campos magnéticos externos si están debidamente ordenados en una matriz.

Las nanocintas magnéticas multicapa son unas estructuras interesantes en este campo. Por otro lado, la geometría de estructura alargada ya concede a la cinta una anisotropía de forma. El hecho de fabricar este elemento con una configuración multicapa dota a la estructura de acoplamiento magnetostático entre cada capa. Pero si estos elementos individuales son ordenados adecuadamente pueden producir acoplamientos adicionales generando así un dispositivo con un comportamiento más complejo. En determinadas condiciones, el acoplamiento magnetostático entre capas compite con el acoplamiento presente entre las nanoestructuras, dando lugar a nuevas interacciones y por tanto nuevas alternativas que pueden ser usadas como etiquetas magnéticas.

La distribución de la imanación y las propiedades magnéticas de estos elementos dependen principalmente de la imanación de saturación, la constante de canje y la geometría.<sup>40</sup> La simulación micromagnética proporciona información detallada acerca de la dependencia del comportamiento magnético frente a parámetros intrínsecos del material y su geometría. En la literatura se pueden encontrar varias estructuras geométricas que han sido estudiadas por simulaciones micromagnéticas.<sup>41</sup> Sin embargo, existen menos trabajos de simulaciones sobre matrices 2-D de estructuras magnéticas,<sup>42</sup> debido a que la mayoría de los simuladores micromagnéticos no están preparados para el estudio de un conjunto infinito de estructuras y por tanto su estudio genera problemas con los tiempo de cálculo, dando lugar a simulaciones muy largas (del orden de meses) o la no convergencia de los cálculos. Por ello las simulaciones realizadas hasta el momento se han aplicado principalmente a estructuras magnéticas individuales, dejando de lado la interacción entre elementos adyacentes en una serie ordenada o pares acoplados de forma dipolar. Algunos estudios recientes tratan de analizar dichas matrices considerando un pequeño grupo con varios nanoelementos.<sup>43</sup> No obstante, como se ha señalado, el tiempo de cálculo que supone añadir un nuevo elemento a la simulación limita el número máximo de elementos permitidos. Para evitar estos problemas existe otro enfoque para el estudio de los procesos de imanación en grandes conjuntos de nanoelementos magnéticos que se basa en el uso de condiciones de contorno periódicas (*Periodic Boundary Condition, PBC*).<sup>44,45</sup> Estos cálculos tienen en cuenta el acoplamiento magnetostático entre nanoelementos en la serie ordenada en 2-D bajo el supuesto de que todas las nanoestructuras se comportan de la misma manera. Aunque también presentan algunas limitaciones (como el hecho de que este tipo de cálculos no son absolutamente convergentes en 3-D) han demostrado ser aplicables con éxito en el estudio de grandes conjuntos de nanoestructuras magnéticas 2-D.<sup>46</sup>

Todas estas estructuras especializadas son, o pueden ser, fabricadas combinando técnicas de crecimiento de películas delgadas y litografía, tanto óptica como por haz de electrones. Este procesamiento de muestras permite generar un gran volumen de estructuras.<sup>47</sup> Conviene señalar que para las aplicaciones tecnológicas, una producción abundante de estructuras es un factor importante ya sea sobre el sustrato (para aplicaciones en etiquetas magnéticas) como en medios líquidos (si son liberadas para las aplicaciones biológicas).

## 1.4 La aleación FeCo

El Fe y el Co forman soluciones sólidas bcc,  $\text{Co}_x\text{Fe}_{100-x}$ , en un amplio rango de temperaturas. Entre  $30 < x < 70$ , la aleación FeCo se somete a una transformación de fase de una estructura desordenada bcc a una estructura tipo CsCl ordenada por debajo de  $730^\circ\text{C}$ .<sup>48</sup> Esta aleación ordenada es un excelente material magnético blando con anisotropía magnetocristalina (K) muy pequeña. Esta anisotropía depende tanto de la composición como del tratamiento térmico.<sup>49,50</sup> La aleación  $\text{Fe}_{50-70}\text{Co}_{50-30}$  es una de las aleaciones que presenta mayor imanación de saturación (alrededor de 2.4 T).<sup>51-53</sup> Esta propiedad resulta especialmente interesante en estructuras magnéticas suspendidas en medio líquido ya que éstas tendrían una respuesta mayor frente a campos magnéticos aplicados. Por otra parte, las aleaciones de FeCo son relevantes por sus bajos campos coercitivos, alta permeabilidad magnética y buena estabilidad térmica sobre un amplio rango de composiciones.<sup>54</sup> Poseen una alta magnetostricción<sup>55</sup> y los valores típicos de campo coercitivo para la aleación FeCo (en material masivo) varían de 50-100 Oe. Además, las películas delgadas de FeCo pueden mostrar máximos locales en la coercitividad en función de la orientación a lo largo del eje difícil.<sup>56</sup>

Las aleaciones de FeCo tienen un gran interés en aplicaciones de alta temperatura (como en motores de turbinas) debido a que tienen una alta temperatura de Curie ( $T_c$ ).<sup>57</sup> El FeCo se aplica en sensores magnéticos, motores, generadores y en vehículos eléctricos. Además, esta aleación ha sido ampliamente utilizada en la industria de grabación durante muchos años, por lo que está siendo investigada continuamente para mejorar sus propiedades.<sup>58-61</sup> En particular, se usan en el desarrollo de nuevos dispositivos en el campo de la espintrónica debido a su alta polarización de espín en corriente.<sup>62,63</sup>

Una de las técnicas de fabricación de películas delgadas de FeCo es la pulverización catódica por magnetrón. Las propiedades de las películas sintetizadas por esta técnica han demostrado depender mucho de los parámetros de crecimiento, tales como la potencia de la fuente, el flujo de gas inerte (por lo general Ar),<sup>64</sup> los rangos de presión de trabajo y presión

base,<sup>55</sup> el tipo de sustrato,<sup>65</sup> la tasa de crecimiento<sup>66</sup> y el grosor de las películas.<sup>67</sup> De este modo, las propiedades magnéticas de FeCo pueden ser modificadas controlando todos esos parámetros durante el proceso de fabricación. El crecimiento de películas delgadas por pulverización catódica por magnetrón utilizando una fuente pulsada (PDC) ha demostrado su capacidad para producir películas con mejor calidad estructural que las generadas por una fuente de potencia continua (DC) bajo condiciones similares.<sup>68–70</sup> La razón es que el uso de una fuente pulsada produce una modificación de los mecanismos de crecimiento y genera películas más regulares y densas,<sup>71</sup> especialmente en materiales aislantes, en donde el blanco aislante puede descargarse durante el tiempo de carga de la fuente de potencia. Estos cambios en la morfología podrían tener efecto en las propiedades magnéticas de materiales magnéticos blandos, porque el movimiento de las paredes de dominio y la anisotropía magnetocristalina son muy dependientes de pequeños cambios estructurales. Estudios recientes en los que se ha utilizado la fuente PDC para modificar las propiedades magnéticas de películas delgadas crecidas mediante pulverización catódica apoyan esta idea.<sup>72</sup> Es interesante el uso de este tipo de fuente (PDC) y su comparación con la fuente continua (DC) en el crecimiento de películas delgadas de FeCo como técnica para obtener propiedades magnéticas distintas en esta aleación.

## 1.5 Magnetismo, nanopartículas y biotecnología

Aunque no es un efecto *a priori* evidente, el magnetismo está relacionado con los seres vivos. Es bien conocido que las aves, abejas y otros animales realizan grandes vuelos siguiendo el campo magnético terrestre. Existen bacterias con magnetosomas que presentan el comportamiento llamado magnetotaxia.<sup>73–75</sup> Estas bacterias se orientan en la dirección del campo magnético terrestre.<sup>76</sup> El magnetismo también juega un papel en la neurofisiología humana: la ferritina<sup>77</sup> es la proteína encargada de almacenar el Fe; y su análisis y concentración en sangre se usa para el diagnóstico de anemia.<sup>78</sup> Se conoce que cantidades anómalas de esta proteína (en el tamaño de la nanoescala) se asocian a enfermedades como el Alzheimer<sup>79</sup> o el Parkinson.<sup>80,81</sup>

El uso de imanes como posibilidad de actuar sobre objetos a distancia, convierten al magnetismo en un elemento medicinal estudiado desde hace ya varios siglos. Desde 1624 se tienen ilustraciones de imanes usados para eliminar astillas de hierro insertadas en los ojos, así como elementos que eliminaban alfileres, balas o esquirlas de granadas. En la actualidad también se usan en prótesis odontológicas guiando los catéteres.

En la medicina, los materiales magnéticos nanoestructurados se han utilizado principalmente para el diagnóstico, tratamiento y prevención de enfermedades.<sup>82</sup> Existe un nuevo concepto en biomedicina que trata de aunar ambos (terapia y diagnóstico) mediante biomarcadores moleculares que se espera que contribuyan a la llamada *medicina personalizada* por medio de la combinación de agentes de contraste para la formación de imágenes (diagnóstico) y medicamentos para su cura (función terapéutica).<sup>83</sup>

En los últimos años, se han desarrollado y administrado medicamentos inteligentes con una alta eficacia terapéutica y efectos secundarios mínimos. Estos medicamentos se entregan en el lugar preciso en el cuerpo y las dosis de los fármacos se liberan en un tiempo predeterminado para el tratamiento óptimo.<sup>84</sup> Los nuevos tipos de nanosensores, con sensibilidad ultra-alta, pueden detectar tumores presentes en unas pocas células.<sup>85</sup> Se han creado nanorobots médicos que se inyectan en la corriente sanguínea viajando libremente, identificando las células y suministrando los fármacos selectivamente al entrar en contacto con las células enfermas.<sup>86</sup>

Desde un primer momento en medicina se ha buscado el control de nanoestructuras mediante campos magnéticos,<sup>87</sup> así como la manipulación de las mismas para mejorar la adhesión de células, la agrupación de receptores y la señalización intercelular. La integración de materiales magnéticos con moléculas biológicas y terapéuticas crea materiales híbridos con propiedades avanzadas que van en la línea de esta nueva *medicina personalizada*.<sup>15,88</sup> A medida que la nanotecnología se introduce en la biomedicina, es esencial asegurarse de que los nanodispositivos diseñados no produzcan la muerte de los organismos vivos por sí mismos. El estudio de la nanotoxicidad<sup>89</sup> es un campo emergente de esta investigación.

### 1.5.1 Nanopartículas magnéticas

Las nanopartículas magnéticas están desempeñando un papel cada vez más importante como herramientas de la biotecnología y la medicina, así como para el estudio de sistemas biológicos. Con una funcionalización adecuada de su superficie pueden ser dirigidas hacia una amplia gama de células.<sup>90</sup> Pero a pesar de estos éxitos, la geometría de las partículas magnéticas de uso común limita la gama de aplicaciones potenciales. La mayoría de estas partículas biomagnéticas disponibles en la actualidad son esféricas, y están compuestas de óxidos de hierro. Existen técnicas de crecimiento para fabricar estructuras *core-shell* con varias capas, aunque son complejas y resulta difícil conseguir que las fronteras entre las distintas capas queden bien definidas.<sup>91,92</sup>

Una de las mayores dificultades en la fabricación de este tipo de estructuras, además del control de la geometría, es su distribución de tamaño.<sup>93</sup> Las propiedades de las nanopartículas dependen fuertemente de su tamaño por lo que una dispersión de tamaño impide que el material presente propiedades bien definidas. Otra desventaja a destacar es la aglomeración de las nanopartículas.<sup>94</sup> Si se fabrican partículas muy magnéticas, y se suspenden en un medio líquido, es muy probable que exista aglomeración. Aunque el recubrimiento de las partículas magnéticas con materiales orgánicos o inorgánicos funcionalizados es una estrategia para evitar la alta aglomeración, tiene el inconveniente de que puede modificar las propiedades y la eficiencia de las partículas magnéticas en el tratamiento para el que hayan sido diseñadas.

Para evitar los problemas mencionados, un posible enfoque más versátil es el uso de nanopartículas asimétricas, multisegmentos magnéticos o nanohilos. La anisotropía inducida por la forma genera polos magnéticos y produce la orientación de la imanación a lo largo de la estructura. Así, la aplicación de campos magnéticos externos bajos da lugar a una respuesta por parte de la estructura. Pero por otro lado, la presencia de estos polos magnéticos en la estructura favorece la aglomeración entre los elementos. Para evitar esta aglomeración se propone el uso de nanoelementos magnéticos con estructuras formadas por dos capas magnéticas (configuración bicapa). Estas estructuras pueden presentar mejores propiedades de aglomeración-dispersión que las nanopartículas sintetizadas y suspendidas en medio líquido. El motivo de ello es el cierre del flujo magnético que se produce entre las capas magnéticas. Además la estructura bicapa presenta unas propiedades magnéticas que permiten mejorar la sensibilidad de los sistemas de imagen de resonancia magnética nuclear.<sup>95,96</sup> Finalmente, dado que estas estructuras individuales pueden exhibir propiedades de codificado en sí mismas, debido al acoplamiento magnetostático entre capas, pueden resultar interesantes como portadores magnéticos codificados en aplicaciones biológicas.

### **1.5.2 El magnetismo y la hipertermia**

Las aplicaciones biomédicas están comenzado a mostrar destacados progresos en diversos campos como el de las imágenes de resonancia magnética mediante agentes de contraste, el desarrollo de estructuras que favorecen la entrega de medicamentos dentro de los organismos vivos (sin interrumpir las funciones vitales y llegando a espacios inaccesibles por otros medios o técnicas) y la hipertermia inducida magnéticamente.

Una de las aplicaciones más novedosas de las nanopartículas y con mayor número de líneas de investigación es la de aplicar nanopartículas magnéticas en tratamientos de tumores cancerosos para producir el calentamiento y la muerte de las células tumorales. Se estima que a una temperatura de 42 °C durante 30 minutos, las células son destruidas. A este proceso se le denomina hipertermia. Se han diseñado numerosos dispositivos con este fin, direccionando partículas magnéticas hacia el tumor y aplicando campos magnéticos alternos con suficiente intensidad y frecuencia como para calentarlas y destruir las células tumorales. Lo ideal sería que no se calentaran las células sanas circundantes. Sin embargo, uno de los principales problemas es el calentamiento transmitido a las células sanas adyacentes<sup>97</sup> durante el tratamiento prolongado en el tiempo.

La hipertermia generada mediante partículas magnéticas es potencialmente útil ya que permite el calentamiento específico. La mayoría de trabajos experimentales hasta el momento se basan en nanopartículas superparamagnéticas con recubrimientos orgánicos adecuados.<sup>98-100</sup> Debido a su naturaleza superparamagnética se requieren altos campos magnéticos y altas frecuencias para su activación, detección o manipulación. Los campos magnéticos de alta frecuencia pueden causar una serie de respuestas perjudiciales en el cuerpo, como la estimulación cardíaca y las arritmias. Por lo tanto, el rango de trabajo seguro según los Organismo Médicos Internacionales está en frecuencias,  $0.05 < f < 1.2$  MHz y campos magnéticos,  $H < 15 \text{ kA / m}$  (19 mT). El uso de altas frecuencias (el orden de los MHz) no está aprobado por los Organismos Internacionales. Aunque hay centros donde se aplican terapias basadas en hipertermia con altas frecuencias, su uso se aplica sólo en casos terminales. Por tanto, es necesario encontrar nuevas estructuras o materiales que respondan a la acción de campos magnéticos inducidos a bajas frecuencias en el rango apto para los seres humanos.<sup>101</sup>

Una de las líneas de trabajo actuales es la de sustituir el material magnético utilizado, con el fin de que tenga mejor respuesta al campo magnético externo y así disminuir los valores de campo y frecuencia con los que se trabaja actualmente.<sup>102</sup> En este sentido, se están usando nanopartículas de FeCo en sustitución de óxidos de Fe ya que estas nanopartículas muestran niveles más altos de absorción de energía comparados con los óxidos citados,<sup>103</sup> lo cual permitiría disminuir los valores de campo y frecuencia necesarios.<sup>104, 105</sup>

En contraste con los tratamientos basados en la hipertermia, existen trabajos basados en estímulos magneto-mecánicos inducidos por microdiscos.<sup>106</sup> Estos estímulos son transmitidos directamente a la célula tumoral al posarse la microestructura sobre ella. Mediante el uso de un material magnéticamente blando han logrado resultados



prometedores mediante la aplicación de tan sólo 10 min de campos magnéticos bajos ( $\leq 100$  Oe) con una frecuencia de unas pocas decenas de Hz. La oscilación mecánica de los microdiscos depositados sobre la membrana celular se transforma en una señal eléctrica en la célula que desencadena los mecanismos de muerte programada (apoptosis).<sup>107</sup>

La hipertermia como tratamiento de células tumorales tiene muchas limitaciones que todavía no están resueltas, debido a la naturaleza superparamagnética de la mayoría de nanopartículas usadas para este uso, las cuales requieren altos campos magnéticos y altas frecuencias para activar, detectar o manipular estas partículas. Por tanto, a la vista del escenario presente, el planteamiento realizado en esta tesis doctoral no es producir la muerte celular mediante hipertermia sino por apoptosis celular. Tampoco se busca que los materiales magnéticos usados absorban la mayor energía posible, sino el fabricar nanoestructuras que con bajos campos magnéticos puedan vibrar mecánicamente sobre la célula (en lugar de calentarla). Para ello se propone una geometría rectangular para favorecer la vibración de la nanoestructura si esta se deposita sobre la célula, o la rotación de ésta sobre su propio eje si se encuentra suspendida en cultivo celular. Esto tiene dos ventajas: se requiere trabajar con bajas frecuencias y bajos campos magnéticos y no se calienta el tejido que rodea a las células atacadas. El uso de la aleación de FeCo favorece que la fuerza ejercida por un campo externo para hacer vibrar a la nanoestructura sea mayor que la producida en óxidos de Fe.

## 1.6 Objetivos del trabajo

En general, los objetivos de este trabajo se pueden dividir en 3 bloques:

- Estudiar y controlar las propiedades magnéticas de películas delgadas de FeCo crecidas por pulverización catódica mediante magnetron DC y PDC a través de los parámetros de crecimiento.
- Controlar la saturación magnética y los campos de conmutación en una serie ordenada en 2-D de nanocintas constituidas por dos capas magnéticas de FeCo y un separador no magnético, mediante la variación de la separación lateral entre las nanocintas. La estructura de las nanocintas a estudiar será: Au/FeCo/Au/FeCo/Au. Se dotará a la nanocinta de una anisotropía de forma imponiendo una relación de aspecto de 10:1. El conocimiento del comportamiento magnético de estas estructuras en una serie ordenada en 2-D servirá para conocer las distancias a las cuales nanocintas adyacentes están desacopladas y como de fuerte es la interacción entre ellas para su posible aplicación como sensor o codificador magnético.
- Diseñar y fabricar micro y nanocintas magnéticas para tratamientos tumorales mediante la aplicación de campos magnéticos ( $\sim 1$  mT) a bajas frecuencias (del orden de los Hz) como alternativa a los tratamientos de hipertermia con nanopartículas que provocan la muerte (vía necrosis/apoptosis) celular mediante la aplicación de altas frecuencias lesivas para el organismo (del orden de los MHz).

## 1.7 Organización del trabajo

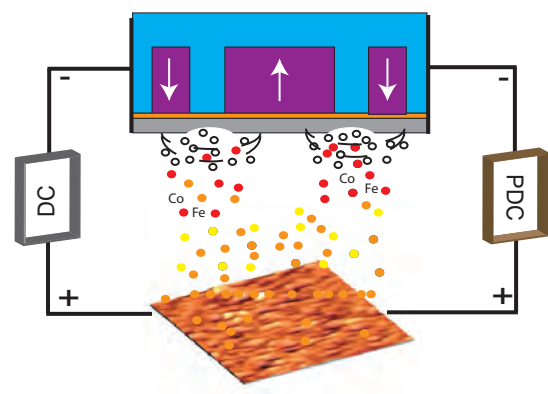
La presentación y análisis de los principales resultados obtenidos en esta tesis doctoral, así como las conclusiones extraídas a partir de ellos, se han organizado en seis capítulos descritos a continuación.

- En el capítulo 1 se realiza una breve introducción. Se completa el capítulo con la presentación de los objetivos del trabajo.
- En el capítulo 2 se explica el proceso de fabricación de las muestras estudiadas al igual que las técnicas experimentales empleadas en la caracterización de las mismas.
- En el capítulo 3 se describe la investigación realizada en películas delgadas de FeCo crecidas bajo diferentes condiciones por pulverización catódica por magnetrón. Se relacionan los cambios magnéticos observados en las películas delgadas con su estructura a nivel atómico.
- En el capítulo 4 se realiza un estudio del acoplamiento magnetostático de nanocintas bicapas de FeCo en series ordenadas en dos dimensiones. El trabajo se ha llevado a cabo a través de simulaciones micromagnéticas y medidas magnéticas experimentales de efecto Kerr magneto-óptico.
- En el capítulo 5 se presenta un estudio “*in vitro*” sobre toxicidad y muerte celular. Se utilizan de microcintas y nanocintas en estructura bicapa de FeCo sobre cultivo celular y un campo aplicado de 1 mT inducido a frecuencias bajas (del orden del Hz).
- En el capítulo 6 se señalan las conclusiones más destacadas de este trabajo.

## Capítulo 2

# Técnicas Experimentales

*En este capítulo se trata el procesado y fabricación de las muestras así como las técnicas experimentales empleadas para la caracterización magnética, estructural, morfológica y química. Se presta especial atención a las rutinas de crecimiento llevadas a cabo en cada experimento y a los parámetros usados en las simulaciones micromagnéticas realizadas.*



A lo largo de todo este trabajo se ha empleado la pulverización catódica de tipo magnetrón como técnica de crecimiento para las estructuras estudiadas. En la primera parte del capítulo se describe este sistema de crecimiento, así como las técnicas de procesado que han sido usadas en las películas delgadas y las micro y nanoestructuras. A continuación se describirán brevemente las técnicas de caracterización estructural, superficial, morfológica y de composición química usadas. Las propiedades magnéticas de estas estructuras han sido obtenidas mediante dos técnicas: magnetometría de muestra vibrante y efecto Kerr magneto-óptico. El estudio magnético ha sido completado con simulaciones micromagnéticas. En este capítulo se detallan los parámetros más relevantes de las mismas.

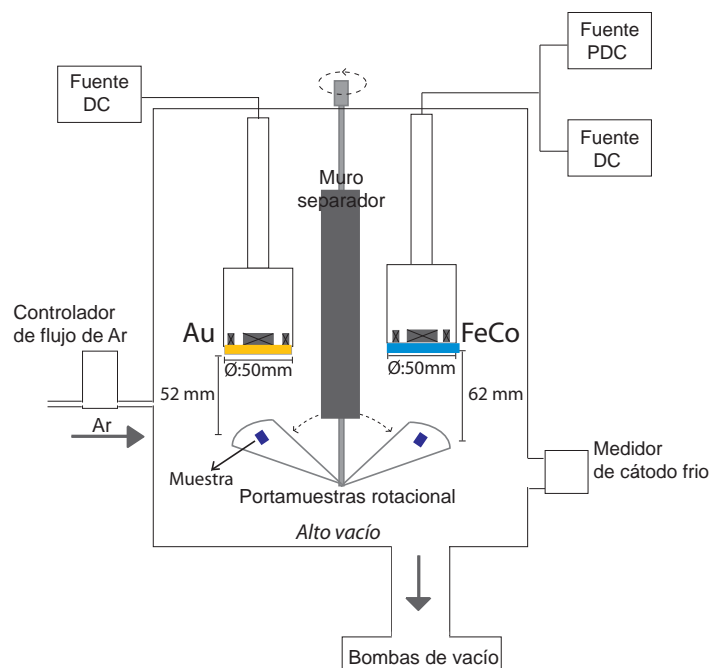
## 2.1 Técnica de fabricación: pulverización catódica de tipo magnetrón

La técnica de crecimiento utilizada en este trabajo para todas las estructuras ha sido la pulverización catódica de tipo magnetrón (comúnmente denominada *sputtering*). Para la fabricación de muestras mediante esta técnica se requiere de un sistema de alto-medio vacío. El procesado y el crecimiento de las estructuras utilizadas en este trabajo se llevó a cabo íntegramente en la sala blanca del ISOM-UPM. Este recinto tiene la calificación ISO-7, lo que equivale a un máximo de  $2.930 \text{ partículas/m}^3$  de tamaño  $\geq 5 \mu\text{m}$ . De este modo se asegura la baja contaminación en el trabajo realizado.

La figura 2.1 muestra de forma esquemática el sistema de crecimiento utilizado. En la campana de alto vacío se encuentran dos magnetrones (uno para crecer Au y el otro para crecer FeCo) separados por un muro para evitar codeposición, un portamuestras rotacional que permite colocar la muestra bajo el magnetrón deseado en cada caso y un controlador de flujo de Ar. También cuenta con los elementos habituales en un sistema de vacío: una bomba rotatoria de paletas, una bomba turbomolecular y un medidor de presión de cátodo frío.

El proceso de crecimiento mediante pulverización catódica por magnetrón requiere de un vacío previo en la campana. La presión base del sistema de alto vacío utilizado en este trabajo fue de  $10^{-8}$  mbar. El sistema no posee una precámara de entrada rápida, por lo que cada vez que se carga una muestra, se rompe el vacío y por tanto, es necesario hornear el sistema una vez cerrado durante dos horas a  $100^\circ\text{C}$  para acelerar el proceso de evacuación

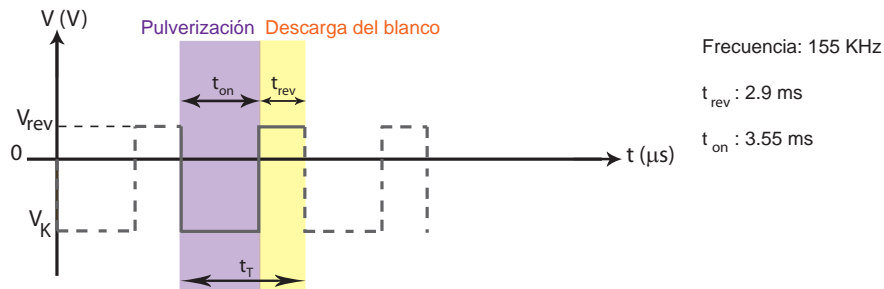
y conseguir la presión base de trabajo en menor tiempo. A continuación se introduce un gas inerte (en este caso fue siempre Ar), controlando la presión y el flujo de entrada del gas hasta las condiciones de trabajo requeridas. Al establecer una diferencia de potencial entre el sistema de vacío y el blanco (material masivo a depositar), el campo eléctrico acelera los iones de  $\text{Ar}^+$ . Estos átomos ionizados son acelerados hacia el blanco (cátodo), ionizando en su camino a otros átomos del gas, generando un plasma. La colisión de estos iones de Ar en el cátodo (con una energía cinética entre varias decenas y un centenar de eV) erosiona lentamente la superficie del blanco. Los átomos arrancados del material son extraídos con una energía definida y acaban depositándose sobre el sustrato. El blanco se encuentra situado en el magnetrón rodeado de imanes. El objetivo de estos imanes es generar un flujo magnético que confine los iones y los dirija hacia el blanco.



**Figura 2.1.** Sistema de crecimiento. En la campana de alto vacío se encuentran dos magnetrones (uno para crecer Au y el otro para crecer FeCo) separados por un muro para evitar co-deposición, un portamuestras rotacional y un controlador de flujo así como otros elementos habituales en un sistema de vacío tales como bombas o medidores de presión.

En esta técnica, los parámetros experimentales que más influyen en el crecimiento son:

- La presión de crecimiento
- El flujo de entrada de Ar
- El tipo de fuente de potencial (DC o PDC)
- La potencia de crecimiento
- La distancia del magnetrón al sustrato



**Figura 2.2.** Esquema de un pulso producido por la fuente de potencia pulsada (PDC), donde se definen las dos etapas del pulso: una etapa de descarga y otra de carga.

Los materiales crecidos en este trabajo fueron la aleación de  $Fe_{53}Co_{47}$  (utilizado para la formación de las capas magnéticas) y Au (utilizado como separador no-magnético como superficie soporte y como capa antioxidante de la estructura). Todas las capas crecidas en una misma muestra fueron depositadas secuencialmente, sin romper el vacío y a temperatura ambiente. El ángulo de incidencia de la pulverización catódica fue perpendicular a la muestra, por lo que no se indujeron ejes preferentes de anisotropía (figura 2.1). Se utilizaron dos tipos de fuentes: una fuente continua (DC) y una fuente pulsada (PDC). Los parámetros usados con la fuente PDC fueron: una frecuencia de 155 kHz, un tiempo de descarga de  $3.55 \mu s$  y un tiempo de carga (o pulverización) de  $2.9 \mu s$ . La representación esquemática de este pulso se muestra en la figura 2.2. En todos los casos se usó Si(100) como sustrato. En el Capítulo 3 las dimensiones de estos sustratos fueron:  $5 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$ . En el resto de capítulos experimentales, estas dimensiones variaron en función del experimento. Este tipo de sustrato han demostrado ser adecuado para crecer sobre ellos materiales magnéticos blandos.<sup>55</sup> El campo magnético inducido fue de 2.6 Oe resultante de la configuración de los imanes dentro del magnetrón. Este campo magnético,

Parámetros de crecimiento				
Material depositado	Tipo de fuente	Potencia (W)	Presión de Ar (mbar)	Flujo de Ar (sccs)
FeCo: capa blanda	Pulsada (PDC)	20	$3.2 \times 10^{-3}$	2.3
Au: capa no-magnética	Continua (DC)	15	$2.2 \times 10^{-2}$	2.3
FeCo: capa dura	Continua (DC)	80	$2.2 \times 10^{-2}$	11.7

**Tabla 2.1.** Condiciones de crecimiento de las distintas capas que se han crecido en este trabajo.

que estuvo presente durante el proceso de crecimiento de todas las muestras, se encontraba orientado a  $135^\circ$  con respecto a la dirección definida por el eje largo de la muestra.

En la Tabla 2.1 se muestran las condiciones de crecimiento de las dos capas magnéticas utilizadas para la fabricación de las micro/nanoestructuras y los parámetros en los que se ha depositado el Au en todo este trabajo.

## 2.2 Técnicas de procesado

Las estructuras utilizadas en este trabajo fueron fabricadas mediante la combinación de litografía en su procesado y de pulverización catódica por magnetrón en su crecimiento. A continuación se detalla la rutina llevada a cabo en el procesado de las muestras.

### 2.2.1 Microestructuras: litografía óptica

Tanto las películas delgadas (capítulo 3) como las microcintas (capítulo B.2) fueron fabricadas mediante máscaras de litografía óptica. En este tipo de máscaras el grabado del patrón se realiza mediante el cromado en un vidrio templado. Para realizar la litografía óptica se utilizó la alineadora KARL SUSS MJB4, situada dentro de una sala con un máximo de 293 partículas/m<sup>3</sup> de tamaño  $\geq 5 \mu\text{m}$  (ISO-6). La fuente de luz en este caso fue luz ultravioleta ( $\lambda = 400 \text{ nm}$ ). Las distintas etapas del procesado relacionado con esta litografía se enumeran a continuación:

- a) Limpieza del sustrato, Si(100): comenzando con acetona (para eliminar restos orgánicos), seguido de propanol (para eliminar la acetona) y por último secado con N<sub>2</sub>(g). Se introdujo 600 segundos en cada disolvente. Cada etapa de limpieza se complementó con ultrasonidos para acelerar el proceso.



- b) Recubrimiento del sustrato: el sustrato se cubrió con resina de polimetilmetacrilato (PMMA) positiva, sensible a la luz ultravioleta *AR-P 671.05*.
- c) Centrifugado (*Spinner*): durante 50 segundos a 7000 rpm, con el objetivo de homogeneizar y controlar el espesor final de la resina.
- d) Recocido en un horno (*hot plate*): a una temperatura de 160°C durante 600 segundos con el objeto de evaporar el disolvente.
- e) Litografía óptica: exposición con luz ultravioleta en dos ciclos de 500 segundos cada uno. La corriente de trabajo y la potencia de la lámpara fueron 3.8 A y 588 W respectivamente.
- f) Revelado de los motivos: se eliminó la resina debilitada en la exposición a la luz ultravioleta. En esta parte del procesado se sumerge la muestra en el revelador (AR-600-55) durante 300 segundos para revelar los motivos litografiados (*remove*) y a continuación se introduce sin aclarar en propanol (*stopper*) durante 30 segundos para frenar el revelado.
- f) Eliminación de los restos de resina: se aplicó un plasma de O<sub>2</sub> durante 120 segundos a 20 W de potencia. Estos valores de potencia y tiempo de exposición son más elevados que en el caso de los procesados de estructuras nanométricas ya que la resina PMMA se endurece más en la etapa de recocido.

### 2.2.2 Nanoestructuras: litografía electrónica

La litografía electrónica consiste en la exposición de una resina (polímero diluido en un disolvente) a un haz de electrones focalizado. Los electrones funcionalizan la resina en la zona donde entran en contacto con ésta. A lo largo de este trabajo se han usado dos tipos: resinas positivas y resinas negativas. En las resinas denominadas positivas el haz de electrones incidente rompe las cadenas poliméricas de la misma fragmentándolas. Después de la exposición, la muestra se introduce en el revelador en el que se disuelve la parte de resina fragmentada, dejando el resto intacto. En las resinas negativas el haz incidente aporta energía suficiente para que tenga lugar un proceso de polimerización y se unan las cadenas poliméricas creando estructuras moleculares más robustas. Así, en la etapa de revelado, la zona no irradiada se elimina por la acción del disolvente dejando la zona expuesta intacta.

Las nanocintas utilizadas en este trabajo se llevaron a cabo mediante un sistema de litografía por haz de electrones (*CRESTEC CABL-9500C*) situado dentro de una sala con un máximo de 293 partículas/m<sup>3</sup> de tamaño  $\geq 5 \mu\text{m}$  (ISO-6). Este equipo trabaja con una columna de 50 KeV. Para la fabricación de las nanocintas en series ordenadas en 2-D la corriente empleada fue de 100 pA. Esta corriente fue comprobada antes de cada exposición usando una caja de Faraday que tiene incorporado el equipo. A continuación, se detallan las etapas de la rutina seguida para su fabricación:

- a) Limpieza del sustrato, Si(100): etapa idéntica a la realizada para la producción de microestructuras con la litografía óptica.
- b) Recubrimiento con resina sensible a los electrones: se utilizó resina positiva ZEP 5214. Se ha usado esta resina debido a que es más sensible a alta resolución que la resina formada por polimetilmetacrilato (PMMA).<sup>108,109</sup>
- c) Centrifugado (*Spinner*): durante 40 segundos a 9000 rpm.
- d) Recocido en un horno (*hot plate*): a una temperatura de 110°C durante 60 segundos.
- e) Litografía electrónica: en este punto se expone la resina procesada a un haz de electrones. Tras realizar un test de dosis para optimizar las condiciones de trabajo, se concluyó que el valor de  $1,3 \mu\text{s}/\text{cm}^2$  era la cantidad de electrones adecuada para las dimensiones de trabajo. Para la grabación de la nanocinta se definieron líneas de  $1 \mu\text{m}$  de largo y sin anchura, al contrario de lo que ocurre en muchos otros grabados en los que la pluma de haz de electrones va rellenando el dibujo deseado a base de barridos (tanto en horizontal como en vertical). La dosis con la que se trabajó permitía exponer una anchura de 100 nm de superficie de resina con un único barrido. De este modo el tiempo de exposición disminuye drásticamente y se consigue grabar un área muy grande en mucho menos tiempo.
- f) Revelado de los motivos: se eliminó la resina debilitada en la exposición. En esta parte del procesado se sumerge la muestra en el revelador (ZEP A) durante 70 segundos para revelar los motivos litografiados (*remove*) y a continuación se secó con N<sub>2</sub>(g) sin aclarar antes la superficie.
- f) Eliminación de los restos de resina: se aplicó un plasma de O<sub>2</sub> durante 60 segundos a 20 W de potencia.

## 2.3 Técnicas de caracterización estructural

### 2.3.1 Difracción de rayos X

La difracción de rayos X (*X-Ray Diffraction*, XRD) es una técnica que aporta información de la estructura cristalina y la composición de la muestra. La interacción de los rayos-X con la materia ocurre mediante dos procesos:

- Algunos fotones del haz incidente son desviados sin pérdida de energía. Éstos constituyen la radiación dispersada y poseen la misma longitud de onda  $\lambda$  que la radiación incidente (originando el fenómeno de la difracción).
- Los fotones pueden sufrir una serie de colisiones elásticas o inelásticas al incidir sobre un blanco. El intercambio de energía con la muestra puede dar lugar a diferentes procesos, tales como la fluorescencia, la fotoemisión, etc.

Un rayo difractado puede definirse como un conjunto de rayos dispersados que se superponen en fase, se intensifican mutuamente. Por tanto, la difracción es un fenómeno dispersivo. El haz de rayos X incidente se difracta cuando interacciona con la red cristalina del material a estudiar obteniendo máximos de difracción cuando se cumple la Ley de Bragg.<sup>110</sup>

La estructura cristalina se estudió mediante XRD con un difractómetro de rayos X *PANalytical* usando radiación Cu K $\alpha$  con una longitud de onda  $\lambda = 0.154183$  nm. Este equipo se encuentra situado en el ISOM-UPM. Todas las muestras han sido medidas en incidencia rasante. La elección de esta geometría se debe al espesor de las películas magnéticas (20 nm). Para obtener una medida sin ruido y con estadística suficiente se definió un paso de 0.0001° y un tiempo de paso de 12 s. Estos parámetros generan medidas de 12 horas por espectro.

Se obtuvo del espectro de difracción resultante el tamaño de grano de los nanocristales que forman las películas delgadas de FeCo crecidas. A través de análisis de la anchura a mitad del máximo de difracción (*Width-Full Width at Half Maximum*, FWHM) se estimó el tamaño de grano. Estos valores fueron obtenidos a partir de la fórmula de Scherrer:<sup>111</sup>

$$T = \frac{0.9 \cdot \lambda}{FWHM \cdot \cos(\theta_B)} \quad (2.1)$$

donde T es el tamaño de grano y  $\lambda$  es la longitud de onda del haz incidente. En este caso se trabajó con la K $\alpha$  del Cu (8.027 KeV).  $\theta_B$  es el ángulo que satisface la Ley de Bragg

y donde se obtiene un máximo de difracción. Tanto  $\theta_B$  como FWHM están expresados en rad.

### 2.3.2 Espectroscopía de rayos X

La espectroscopía de absorción de rayos X (*X-ray absorption spectroscopy*, XAS) es una técnica que permite medir la sección eficaz de absorción de Rayos-X en función de la energía de excitación. Cuando un haz de fotones de intensidad  $I_0$  incide sobre una muestra de grosor  $d$ , su intensidad decae de forma exponencial de acuerdo a la ley de Lambert-Beer:<sup>112</sup>

$$I(d) = I_0 e^{-\frac{d}{\lambda_{ph}}} \quad (2.2)$$

donde  $\lambda_{ph}$  indica la profundidad de penetración de los fotones, que es la distancia que recorren cuando la intensidad decae en un factor  $1/e$ . El valor inverso de esta magnitud se define como el coeficiente de absorción del material y depende linealmente de la sección eficaz de absorción. En el proceso, un fotón con energía adecuada es capaz de excitar un electrón desde un nivel profundo ( $E_i$ ) hasta un estado desocupado ( $E_f$ ) de la banda de conducción. Los estados desocupados por debajo del nivel de vacío darán como resultado valores finitos de la  $I_{XAS}$  cada vez que se cumpla que  $E_f - E_i = h\nu$ . Los procesos de absorción vienen seguidos de distintos mecanismos de desexcitación.

Los experimentos de absorción de rayos X se realizaron en la línea de SpLine en el European Synchrotron Radiation Facility (ESRF). Se llevaron a cabo medidas de absorción de rayos X cerca de los bordes de absorción de la estructura (*X-ray absorption near edge structure*, XANES) y la zona de estructura fina de absorción de rayos X (*Extended X-ray absorption Fine Structure*, EXAFS) en el borde  $K^\alpha$  del Co (7709 eV); en el rango de energías comprendido entre 7500-8700 eV. Las medidas fueron realizadas a temperatura ambiente y a presión atmosférica.

## 2.4 Técnicas de caracterización de la composición química

### 2.4.1 Espectroscopía de electrones Auger

Las espectroscopías de electrones incluyen diversas técnicas experimentales. Todas ellas tienen en común el hecho de estudiar los electrones emitidos o dispersados por la superficie de un material. La técnica AES (*Auger Electron Spectroscopy*) permite determinar la composición química de la superficie. La sensibilidad superficial de AES se debe a la intensa dispersión inelástica que sufren los electrones emitidos en el rango de energías comprendido entre 0-2 keV, que es el rango típico de energías de los electrones AES analizados. De todos los electrones AES emitidos, sólo los de las capas atómicas más externas son capaces de salir de la muestra y medidos en el correspondiente espectro. Además, la energía cinética de estos electrones es conocida y propia de cada elemento químico. Con frecuencia, los análisis deben realizarse sobre muestras o superficies de las que (1) no se pueden obtener imágenes o ser analizadas por otras técnicas debido al tamaño pequeño de la muestra, (2) estaría sujeta a daños por un alto voltaje ( $> 10$  kV) por haz de electrones, o (3) puede obtener imágenes sólo bajo kV baja, y por lo tanto se produce poca información de los rayos X.

El proceso de formación de los electrones Auger consiste en lo siguiente. Primero la muestra se bombardea con electrones acelerados a una determinada energía. Cuando estos electrones llegan a la muestra, excitan los electrones de la misma. Estos electrones pasan a un estado excitado del átomo. A continuación el átomo se relaja, volviendo a su estado fundamental. La energía sobrante da lugar o bien a un fotón de RX o bien a un electrón secundario o electrón Auger. Los fotones de RX dan información química del cristal y de su superficie (aunque ante esta última no son tan sensibles), mientras que los Auger sólo dan información química de la superficie. Este es un proceso competitivo, es decir, o bien se obtiene un electrón Auger o bien un fotón. Dependiendo del aparato de medida se detectarán unos u otros.

Los experimentos se realizaron en un sistema de ultra-alto vacío ( $P_{base} = 5 \times 10^{-10}$  mbar) con una fuente de iones *807 Electron Gun Supply* de la marca *Fissons Instruments* y un espectrómetro *Thermo Scientific VG100AX*. La energía de excitación con la que se trabajó fue de 3 keV. La tasa de arrancado resultante fue de aproximadamente de  $1 \text{ ML} \cdot \text{min}^{-1}$ .

Las medidas se realizaron sobre las películas delgadas del Capítulo 3. Se tomaron varios espectros Auger hasta que se dejó de detectar señal de Au en el espectro, asumiéndose por

tanto, que el análisis se realizaba ya en la capa magnética. El tiempo total de arrancado utilizado fue 20 minutos. La señal de C presente corresponde a carbono proveniente de la soldadura realizada para fijar la muestra al portamuestras del sistema. Este modo de fijar la muestra para el análisis en el sistema de Ultra-Alto Vacío conlleva una ligera contaminación de la superficie. Se realiza mediante una soldadura por puntos, este tipo de soldadura genera una chispa que puede producir contaminación en la superficie. Estos restos de C se eliminan fácilmente de la superficie calentando la muestra dentro del sistema, de modo que el C se elimina de la superficie. Pero en este trabajo, para evitar que se produjese difusión entre las capas crecidas, no se calentó la muestra. El C fue eliminado por bombardeo iónico.

#### 2.4.2 Espectroscopía de rayos X por energía dispersiva

La técnica de espectroscopía de rayos X por energía dispersiva (*Energy-dispersive X-ray spectroscopy*, EDS, EDX, o XEDS) utiliza la emisión secundaria de radiación de rayos X que se genera al excitar una muestra con una fuente emisora de rayos X. La mayoría de los ensayos cualitativos son sencillos y los resultados se obtienen en cuestión de segundos para todos los elementos más pesados que el sodio. El principal inconveniente de la técnica es la baja resolución espectral (145-180 eV), que puede causar solapamientos de pico y por tanto la dificultad en el análisis. En este trabajo las películas magnéticas contienen tanto Fe como Co, que tienen energías muy próximas, por lo que se genera una superposición de sus espectros. Otro inconveniente de XEDS es la dificultad de analizar con precisión y de manera rutinaria los elementos por debajo de número atómico 11. Esto genera que el C y la presencia de óxidos sea complejos de estudiar.

En este trabajo se utilizó un difractómetro de rayos X de *Oxford Instruments X-Max* del Centro de Microscopía de la UCM para obtener la composición química de las películas delgadas.

## 2.5 Técnicas de caracterización superficial y morfológica

### 2.5.1 Microscopía electrónica de barrido

El microscopio electrónico de barrido (*Scanning Electron Microscope*, SEM), permite caracterizar las muestras a partir de las distintas señales generadas por su interacción con el haz de electrones. Para la caracterización morfológica, se analizan los electrones secundarios emitidos, mientras que para aplicar otras técnicas como catodoluminiscencia y microanálisis de rayos X, se registran los fotones. El estudio de la topografía se realiza mediante los electrones secundarios (*Secondary Electrons*, SE) que son producto de la interacción inelástica del haz de electrones con la muestra. Estos electrones son generados con energías de unas decenas de eV en un volumen cercano al área de impacto del haz de electrones. Este diámetro determina la resolución espacial de la técnica. Esta resolución varía entre varios nm y decenas de nm, dependiendo de las condiciones de observación.

En este trabajo se ha utilizado un SEM de la empresa *CRESTEC* modelo CABL-9500C, localizado en el ISOM-UPM, dentro de la Sala Blanca, por lo que las muestras analizadas no salen de un ambiente de baja contaminación antes de este análisis morfológico.

El cañón de electrones genera electrones que son acelerados con un potencial de 0.1-50 keV. En este caso se ha trabajado siempre a 50 KeV. El haz se concentra y se focaliza a través de unas lentes electromagnéticas, y atraviesa aperturas de entre 50-500 nm de diámetro aproximadamente. Se pretende que el mayor número de electrones que salen del filamento lleguen a la muestra para generar una señal más intensa, y que el diámetro del haz sea el mínimo posible para obtener una mayor resolución espacial. El diámetro mínimo del haz con el que hemos trabajado es de 2 nm. La corriente de haz en este equipo va desde 5 pA hasta 100 nA. Los electrones secundarios se detectan y se conducen mediante una guía de luz al fotomultiplicador. La corriente de salida del fotomultiplicador se lleva al monitor del SEM, donde se representa su valor para cada punto del área barrida sobre la muestra.

### 2.5.2 Microscopía de fuerzas atómicas

A comienzos de la década de los ochenta, Binnig y Rohrer desarrollaron una nueva técnica experimental para estudiar la estructura de superficies a escala atómica: el

microscopio de efecto túnel (*Scanning Tunnelling Microscope*, STM), desarrollo que dio origen a una serie de técnicas de microscopía conocidas como *microscopías de campo próximo*. El microscopio de fuerzas atómicas (*Atomic Force Microscope*, AFM) pertenece a esta familia.

El principio de funcionamiento del AFM se basa en el análisis de las fuerzas de interacción entre la superficie de un material y una punta afilada de tamaño nanométrico montada sobre un fleje denominado micropalanca (*cantilever*). De esta interacción punta-muestra se puede extraer información estructural, química, electrónica, magnética o mecánica de la superficie. Para cuantificar estas fuerzas, debe existir una magnitud física que sea sensible a las interacciones y que permita detectar sus cambios con algún tipo de dispositivo experimental. Los ejemplos más corrientes de dicha magnitud son: la deflexión de la micropalanca, la amplitud de vibración de la micropalanca y la frecuencia de resonancia de la micropalanca. La elección de esta magnitud determina el modo de trabajo del AFM. Los modos más extendidos son: modo contacto, modo no contacto, modo contacto intermitente.

En este estudio se ha trabajado fundamentalmente en el modo de contacto intermitente (*tapping mode*) al aire en el que la punta está en contacto intermitente con la muestra. El sistema experimental mide la variación de la amplitud de oscilación de la punta. Este método presenta las ventajas propias del modo de contacto (alta sensibilidad), pero a la vez se evitan las fuerzas laterales y de fricción que aparecen en el AFM. De este modo produce medidas muy estables y de alta resolución y evita imágenes artificiales. Su principal desventaja es que el barrido es más lento que en el resto de los modos. La caracterización de la superficie se ha realizado con un AFM de la compañía *Nanotec* controlado por el sistema *Dulcinea*. Se han utilizado puntas de Si de la marca *NANOSENSORS*, tipo PPA-NCHL-20, con una frecuencia de resonancia comprendida entre 204 - 497 KHz. El *software* empleado para el análisis de las imágenes fue el paquete *WSxM*<sup>113</sup> desarrollado por Nanotec. El equipo se encuentra situado en el laboratorio de Física de Materiales de la facultad de CC. Físicas de la UCM.

### 2.5.3 Microscopía electrónica de transmisión

La microscopía electrónica de transmisión (*Transmission Electron Microscope*, TEM), es una técnica que aporta información acerca de la estructura cristalina a partir de electrones que atraviesan una muestra delgada. El haz de electrones es emitido por una fuente termoiónica, generalmente un alambre de tungsteno calentado eléctricamente por



altas tensiones en una atmósfera de ultra-alto vacío. El haz a continuación pasa a través de una serie de lentes electromagnéticas para focalizarlo. Cuando el haz pasa a través de la muestra, la difracción de cristal por la muestra hace que una parte del haz incidente se disperse alejándose de la normal y otra parte sea absorbida por la muestra. El haz transmitido y atenuado se hace pasar a continuación a través de otra serie de lentes, conocidas como lentes de proyección, cuya intensidad determina la magnificación final. Esta última imagen se observa directamente en una pantalla recubierta de fósforo. La resolución final depende de la longitud de onda que, a su vez, es una función de la tensión de aceleración.

En este trabajo, se ha utilizado el microscopio *Jeol JEM-3000 fx 300kv*, situado en el Centro de Microscopía de la UCM. La resolución entre puntos alcanzable combinado con un giro de la muestra de  $\pm 25^\circ$  confieren a este microscopio excelentes características para trabajos de alta resolución. La resolución entre puntos es de 0.17 nm en modo TEM y 0.14 nm en modo STEM. Desde el punto de vista analítico tiene acoplados un detector de XEDS y un espectrómetro ENFINA. La utilización conjunta de estos espectrómetros junto con la unidad de STEM y los detectores de campo oscuro asociados, permiten llevar a cabo una caracterización química a nivel atómico. El voltaje de aceleración es de 300 kV. El cañón de electrones de emisión de campo es de tipo Schottky. Posee una cámara CCD multibarrido ( $1k \times 1k$ ) para la adquisición digital de las imágenes. El sistema usado para el microanálisis es *XEDS (OXFORD INCA)*.

La preparación de muestras para TEM es un aspecto muy delicado de la técnica. Generalmente con preparaciones cristalinas, las muestras se dispersan en una película fina de carbono soportada sobre una rejilla de 3 mm de Cu. Este procedimiento ha sido usado para el análisis de nanocintas dispersas en un medio líquido.

## 2.6 Técnicas de caracterización magnética

### 2.6.1 Magnetometría de Muestra Vibrante

La magnetometría de muestra vibrante (*Vibrating Sample Magnetometer*, VSM) es una técnica utilizada para medir el momento magnético de una muestra. Fue desarrollada a finales de los años 50.<sup>114</sup> El principio de funcionamiento del VSM es la Ley Inducción de Faraday, la cual nos dice que un campo magnético variable genera a su vez un campo eléctrico. Este campo eléctrico puede ser medido y proporciona información acerca del

campo magnético. El principio de esta magnetometría es medir la fuerza electromotriz inducida por una muestra ferromagnética cuando está vibrando a una frecuencia constante, bajo la presencia de un campo magnético estático y uniforme (H) creado entre los polos de un electroimán. La muestra es sometida a una oscilación armónica únicamente en el eje vertical, perpendicular al campo magnético generado por el electroimán.

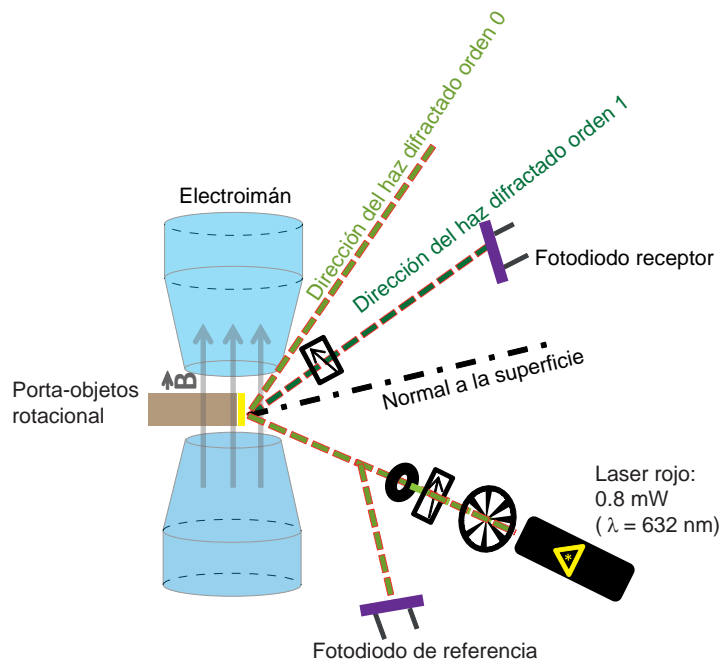
El equipo utilizado en este trabajo ha sido *Lake Shore 7304*. Posee una sensibilidad de  $5 \times 10^{-6}$  emu y permite aplicar un campo magnético de 1.45 T. La precisión con la que el sistema es capaz de estabilizar el campo es de 0.1 Oe. La muestra gira solidaria al cabezal VSM, el cual puede girar  $360^\circ$  permitiendo el estudio de anisotropías magnéticas en el plano de la muestra. Las medidas se han realizado a temperatura ambiente. El equipo se encuentra situado en el ISOM-UPM, fuera de la sala blanca.

### 2.6.2 Efecto Kerr magneto-óptico

El Efecto Kerr magneto-óptico (*magneto-optic Kerr effect*, MOKE) estudia el cambio de los estados de polarización de la luz cuando se refleja en un material magnético.<sup>115</sup> De esta manera, la luz linealmente polarizada experimenta una rotación del plano de polarización (rotación Kerr) y se produce una diferencia de fase entre las componentes de campo eléctrico perpendicular y paralelo al plano de la luz incidente. En las medidas Kerr rara vez se obtiene un valor absoluto para la magnetización. Típicamente, los ciclos de histéresis son normalizados a la unidad en saturación. La técnica se utiliza para medir los ciclos de histéresis magnética donde otras técnicas tales como el SQUID no son adecuadas.

Existen tres configuraciones diferentes debido a las diferentes direcciones de magnetización con respecto al plano de la luz incidente. En la configuración Kerr polar, la magnetización (M) está orientada perpendicularmente a la superficie de la muestra. En el caso de efecto Kerr longitudinal, la imanación es paralela a la superficie de la muestra y al plano de incidencia. En la configuración transversal, la imanación se encuentra paralela a la superficie de la muestra y perpendicular al plano de incidencia. Cualquiera de estas geometrías podrían ser adecuadas para la técnica de MOKE en modo difracción (D-MOKE). Sin embargo, las geometrías polares y longitudinales dependen de al menos dos coeficientes de Fresnel mientras que la técnica MOKE en configuración transversal depende sólo de uno, por lo que la interpretación de los datos se simplifica en gran medida. Por esta razón, todos los datos han sido registrados en la configuración MOKE transversal.

Las propiedades magnéticas se midieron en un sistema MOKE en el modo de difracción. El efecto Kerr magneto-óptico en el modo difracción es una técnica no destructiva para



**Figura 2.3.** Esquema de los componentes ópticos con respecto la muestra y al electroimán en la configuración de trabajo para realizar medidas Kerr en el Instituto de Cerámica y Vidrio, CSIC.

la investigación de los procesos de magnetización en series ordenadas de nanoestructuras magnéticas de tamaño nanométrico.<sup>116</sup> Esta técnica tiene la ventaja de que el patrón de difracción creado recoge la información magnética de la nanoestructura únicamente, sin la contribución del sustrato. En la figura 2.3 se muestra la configuración del sistema óptico usado en este trabajo.

Las propiedades magnéticas fueron medidas en dos sistemas magneto-ópticos integrados de Efecto Kerr (MOKE) en el Instituto de Cerámica y Vidrio del CSIC y en la Facultad de CC. Físicas de la UCM. El valor del campo coercitivo en todas las muestras estudiadas en este capítulo fue extraído de ciclos de histéresis realizados a temperatura ambiente.

## 2.7 Parámetros de las simulaciones micromagnéticas

Las simulaciones micromagnéticas fueron realizadas con el simulador *LLG Micro-magnetics*.<sup>117</sup> Se trata de una herramienta de simulación en 3 dimensiones completa con gráficos integrados que resuelve las ecuaciones de Landau-Liftshitz-Gilbert-Langevin. Con el simulador LLG se puede caracterizar la estructura y la dinámica micromagnética en las películas, en las superficies y en los dispositivos y materiales. Mediante el uso de condiciones de contorno periódicas, permite realizar estudios de los procesos de magnetización en grandes conjuntos de elementos magnéticos.<sup>44,45</sup>

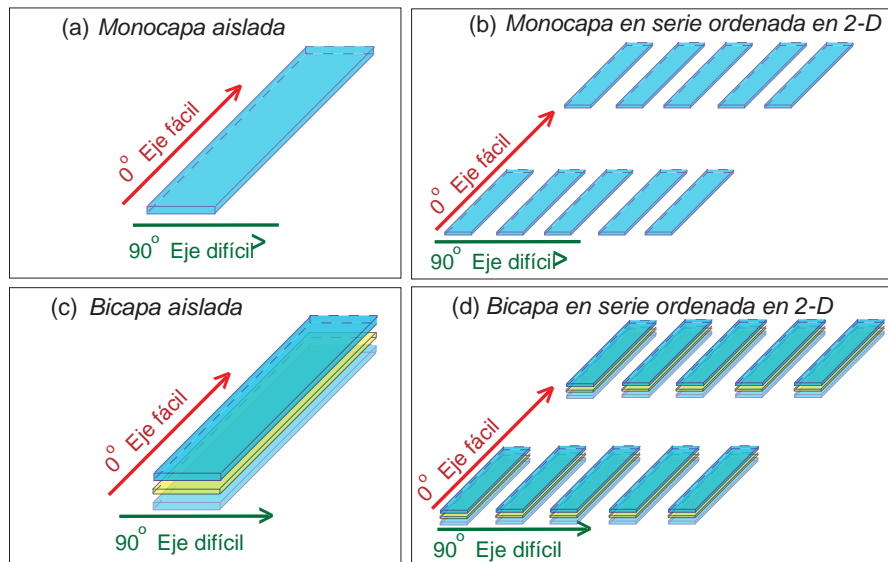
La geometría simulada fue la de una nanocinta de longitud  $l$ , anchura  $w$  y espesor  $t$ . Aunque se realizaron simulaciones en función de todos los parámetros, las dimensiones base para estas estructuras fueron las siguientes:  $l = 1000$  nm,  $w = 100$  nm y  $t = 20$  nm. Estos valores de  $l$  y  $w$  corresponden a los generados por la litografía por haz de electrones; mientras que el valor de  $t$  corresponde al espesor depositado mediante pulverización catódica. De esta forma  $(1000 \times 100 \times 20)$  nm hace referencia a la nanoestructura más repetida en los experimentos. Las estructuras simuladas en este trabajo se resumen en la figura 2.4.

Los efectos de la anisotropía cristalina se encontraron muy pequeños comparados con la anisotropía de forma. Esta afirmación se argumentará en las secciones siguientes. Por consiguiente, a menos que se indique específicamente, no se ha considerado ningún tipo de anisotropía cristalina en los procesos simulados.

La imanación de saturación con la que se trabajó fue:  $M_s = 1900$  emu/cm<sup>3</sup>. La constante de canje utilizada fue:  $A_{ex} = 3.5 \times 10^{-6}$  erg/cm. Esta constante de canje utilizada es mucho mayor que la correspondiente al Fe puro<sup>118</sup> y fue obtenida por F. Schreiber y Z. Frait en 1996 en un estudio de dispersión de la luz.<sup>119</sup> Con este valor de la constante de canje se calculó el valor de la longitud de canje. Este parámetro proporciona información de las dimensiones adecuadas de la celda base utilizada en las simulaciones. El tamaño de esta celda no debe superar la longitud de canje magnetostática que viene dada por:

$$l_{ex} = \sqrt{\frac{2 \cdot A_{ex}}{\mu_0 \cdot M_s^2}} \quad (2.3)$$

donde  $\mu_0$  es la permeabilidad magnética. Con este tamaño de celda se evita infravalorar el caje que, de otro modo, llevaría consigo la posible aparición de giros abruptos en la imanación.



**Figura 2.4.** Figura en la que se muestran cada una de las situaciones simuladas en el trabajo. Nanocinta aislada formada: (a) por una única capa magnética, monocapa aislada y (c) por dos capas magnéticas separadas por una capa no-magnética, bicapa aislada. Series ordenadas en 2-D de nanocintas formadas: (b) por solo una capa y (d) por dos capas. La flecha roja en cada uno de los paneles indica la dirección del campo magnético aplicado a lo largo del eje de fácil imanación. Mientras que la flecha verde representa la dirección del campo magnético externo aplicado en la dirección difícil.

La longitud de canje magnetocristalina ( $l_0$ ) es la otra magnitud física que hay que tener en cuenta a la hora de definir la celda unidad en las simulaciones micromagnéticas. Esta longitud característica procede de un balance entre el efecto del canje y el de la anisotropía y tampoco debe ser superada por el tamaño de la celda base en la simulación. La longitud viene dada por la expresión:

$$l_0 = \sqrt{\frac{A_{ex}}{K}} \quad (2.4)$$

A la hora de estimar el valor de  $l_0$  se ha considerado que la anisotropía cristalina para el FeCo es:  $K_{cub} = 2.2 \times 10^5 \text{ erg/cm}^3$ .<sup>120</sup> Por tanto, con la constante de canje utilizada en este trabajo,  $A_{ex} = 3.5 \times 10^{-6} \text{ erg/cm}$ , se obtiene que  $l_0$  es aproximadamente 40 nm. Esta longitud es más grande que  $l_{ex}$ , por lo que se toma esta última como valor máximo para la celda unidad. Así, las dimensiones de la celda en cada capa de las nanoestructuras simuladas fue definida como:  $4 \text{ nm} \times 4 \text{ nm} \times t$ . A lo largo del eje  $z$ , se considera una única celda para los cálculos de cada capa estudiada, de tal forma que si el estudio trata sobre las nanocintas constituidas por dos capas magnéticas con un separador no magnético, las celdas a lo largo del eje  $z$  serán de tres: una para la capa no magnética y otras dos para cada una de las capas magnéticas. Con esta aproximación se asume que los cambios en la imanación a lo largo del eje  $z$  son muy pequeños y, en consecuencia, despreciables para los espesores con los que se trabaja. Finalmente, el criterio de convergencia (el cambio más grande producido en los cosenos directores de entre todas las celdas) fue tomado como  $2 \times 10^{-4}$ . Se considera como eje fácil el eje  $x$ , mientras que el eje  $y$  corresponde al eje difícil.

Todos los cálculos se han realizado teniendo en cuenta una pequeña desviación ( $0.57^\circ$ ) en el campo aplicado respecto de los ejes  $x$  o  $y$  en función del estudio que se estuviese llevando a cabo (respecto del eje  $x$  si se estudiaba la imanación en el eje fácil o del eje  $y$  si se estudiaba la imanación en el eje de difícil imanación). El motivo de esta desviación del campo magnético aplicado, introducida voluntariamente, es hacer las simulaciones más cercanas a la situación real del experimento. En los estudios experimentales resulta complicado alinear el campo magnético aplicado con total precisión. Por otro lado, se observó que esta desviación acelera la convergencia, reduciendo el tiempo de cálculo.<sup>121</sup>

## 2.8 Sumario

En resumen, se han utilizado múltiples técnicas experimentales para el procesado, la fabricación y la caracterización de los materiales estudiados en este trabajo:

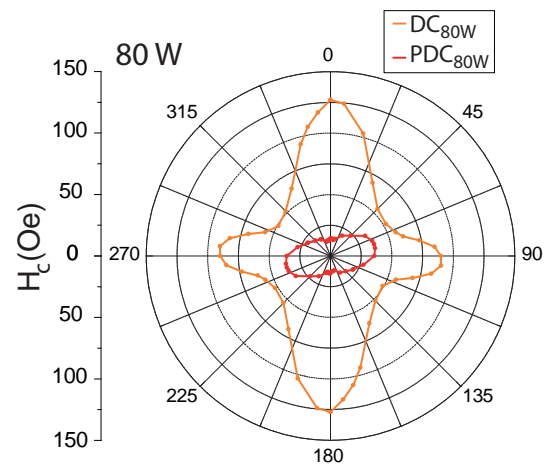
- Pulverización catódica por magnetrón,
- Litografía óptica,
- Litografía electrónica y procesado,
- Difracción y absorción de Rayos X,
- Espectroscopía Auger (AES),
- Espectroscopía de rayos X por energía dispersiva (XEDS),
- Microscopía electrónica de barrido (SEM),
- Microscopía de fuerzas atómicas (AFM),
- Microscopía electrónica de transmisión (TEM),
- Magnetometría de muestra vibrante (VSM),
- Efecto Kerr magneto-óptico (MOKE),
- Simulación micromagnética.

Algunas de ellas se han utilizado en el modo de trabajo estándar (VSM, AFM, Rayos-X...). Mientras que otras, han sido completamente nuevas y han necesitado de un proceso de desarrollo en su aplicación (como la suspensión de las nanocintas magnéticas litografiadas en un cultivo biológico). Todas estas técnicas relacionadas con la fabricación y caracterización han sido llevadas a cabo tanto en el ISOM-UPM como en los laboratorios del Departamento de Física de Materiales de la UCM. Además, se ha realizado un experimento de absorción de Rayos X en una unidad e Grandes Instalaciones Europeas (*European Synchrotron Radiation Facility*, ESRF).

## Capítulo 3

# Estudio de las propiedades magnéticas en películas delgadas de FeCo

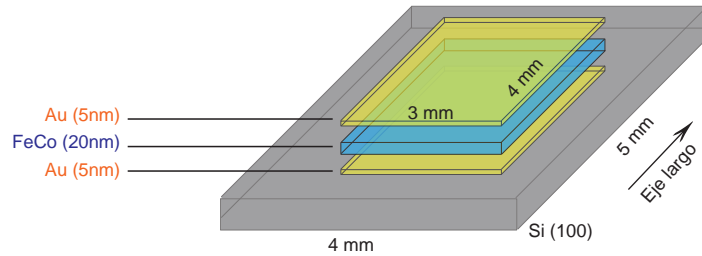
*En este capítulo se exploran los resultados obtenidos al utilizar fuentes pulsadas en el crecimiento de películas delgadas de una aleación de FeCo mediante pulverización catódica por magnetrón. Se demuestra que el uso de diferentes condiciones de crecimiento induce cambios en la distancia atómica de la estructura cúbica centrada en el cuerpo del FeCo. Estos cambios a nivel atómico son los responsables de las variaciones en magnitudes tales como el campo coercitivo y la dirección del eje de fácil imanación. De esta forma se pueden controlar las propiedades magnéticas cambiando la fuente de potencia en el crecimiento de las películas delgadas.*



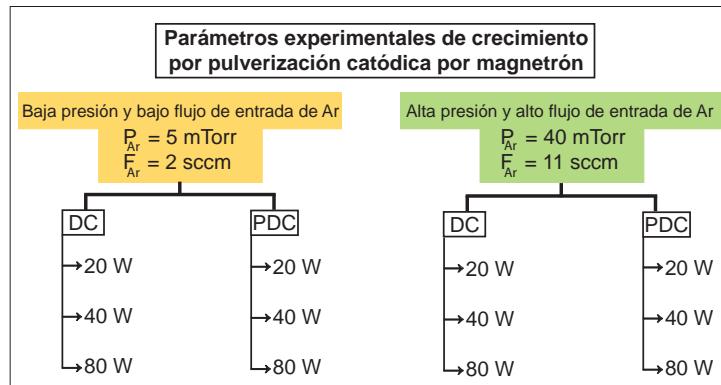


En este capítulo se estudian las propiedades magnéticas de películas delgadas con un espesor de 20 nm de FeCo crecidas mediante pulverización catódica por magnetrón. La estructura crecida y analizada se muestra en la figura 3.1. La capa inferior de Au (5 nm) se creció para favorecer una baja coercitividad<sup>66</sup> y la capa superior de Au (5 nm) fue depositada para minimizar el efecto de la oxidación.

La figura 3.2 ofrece un diagrama, a modo de resumen, de los parámetros experimentales utilizados para el crecimiento de las muestras. A lo largo de este capítulo se analizará de forma sistemática cómo influyen estos parámetros de crecimiento en las propiedades magnéticas de las películas delgadas de FeCo.



**Figura 3.1.** Esquema de la heteroestructura crecida por pulverización catódica por magnetrón en una campana de alto vacío. La heteroestructura se deposita sobre un sustrato de Si(100) de forma secuencial *in situ* sin romper el vacío del sistema.



**Figura 3.2.** Resumen de los parámetros de crecimiento que han sido utilizados para el estudio de películas delgadas de FeCo: la presión de Ar en la campana durante el crecimiento ( $P_{Ar}$ ), el flujo de entrada de Ar en la campana ( $F_{Ar}$ ), el tipo de fuente de potencia (continua, DC, o pulsada, PDC) y la potencia (20 W, 40 W, 80 W).

El crecimiento de las muestras en la campana de alto vacío depende de: (i) la presión de Ar durante el crecimiento ( $P_{Ar}$ ), (ii) el flujo de entrada de Ar en la campana ( $F_{Ar}$ ), (iii) el tipo de fuente y (iv) la potencia. Como se puede ver en el diagrama de la figura 3.2,

han sido examinadas dos situaciones diferentes: bajas presiones y bajo flujo de entrada de Ar frente a altas presiones y alto flujo de entrada de Ar. También se ha modificado el tipo de fuente de potencia, centrando el trabajo en las diferencias entre una fuente de potencia continua (DC) y otra fuente que aplica la potencia mediante pulsos (PDC). También se han crecido muestras a varias potencias (20 W, 40 W, 80 W). Como consecuencia de ello se han obtenido doce muestras distintas que abarcan un amplio rango de condiciones de crecimiento y que han servido para relacionar las propiedades magnéticas de películas delgadas de FeCo con su estructura y su composición. Para cada combinación de tipo de fuente y valor de la potencia aplicada se fabricaron y analizaron tres muestras distintas, para confirmar la reproducibilidad de las medidas.

### 3.1 Alta presión y alto flujo de entrada de Ar.

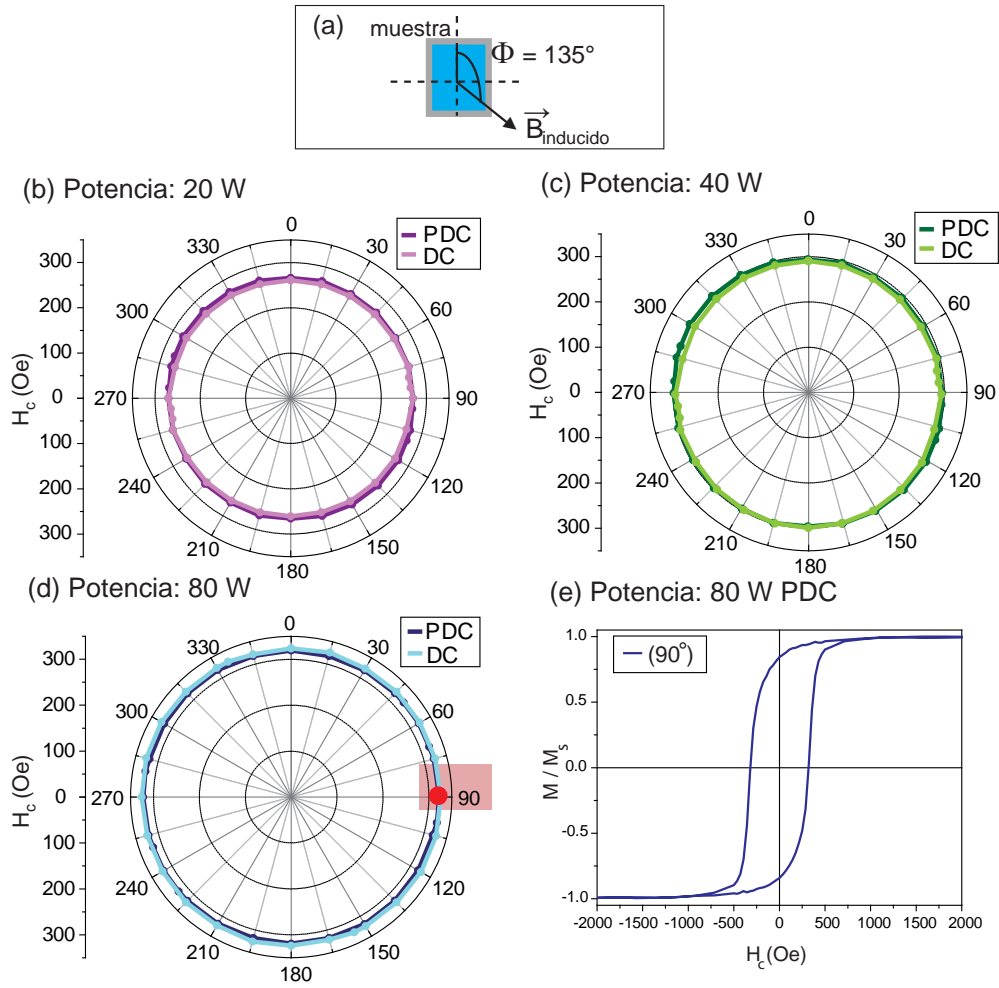
En este trabajo se han crecido películas delgadas de FeCo utilizando altas presiones de Ar y un alto flujo de entrada de este gas en el sistema (parte derecha del diagrama de la figura 3.2). La presencia de un número de átomos de Ar elevado y un alto flujo de entrada modifica las tasas de crecimiento al aumentar la dispersión (*scattering*) de estos átomos durante el crecimiento.<sup>122</sup>

Se ha trabajado con tres valores diferentes de potencia (20 W, 40 W y 80 W) con los que se han obtenido las muestras 20W-DC, 40W-DC, 80W-DC, 20W-PDC, 40W-PDC y 80W-PDC. Las tres primeras fueron crecidas con fuente de potencia continua (DC) y las tres últimas con fuente de potencia pulsada (PDC). En primer lugar se analizarán las propiedades magnéticas de estas muestras, que serán interpretadas a través del estudio de estructura, morfología y composición.

#### 3.1.1 Propiedades magnéticas

Para analizar las propiedades magnéticas de cada película delgada de FeCo se han realizado medidas magneto-ópticas de efecto Kerr a temperatura ambiente. Se ha analizado la respuesta de cada película delgada al aplicar un campo magnético externo. La imanación ha sido medida a diferentes ángulos ( $\Phi$ ). Este ángulo ( $\Phi$ ) se define como la desviación del campo magnético externo aplicado respecto del eje largo de la muestra definido sobre el plano de la muestra, tal y como se detalla en la figura 3.3(a). En esta figura se representan los campos coercitivos ( $H_c$ ) de las muestras crecidas con ambas fuentes de potencia a 20 W, 40 W y 80 W respectivamente. La relación entre campo coercitivo y la dirección del campo magnético externo aplicado se representa en un diagrama polar para facilitar la

interpretación de resultados. Se ha elegido como  $0^\circ$  el eje largo de la muestra, definido en la figura 3.1.



**Figura 3.3.** Representación en polares del campo coercitivo de las muestras crecidas con una fuente DC y PDC en función de la dirección del campo magnético externo para una potencia de (b) 20 W (c) 40 W (d) 80 W. (e) Ciclo de histéresis correspondiente a la muestra 80W-PDC cuando el campo magnético aplicado y el eje largo de la muestra forman un ángulo de  $90^\circ$  (punto rojo del panel (d)). En (a) se ha dibujado el esquema que define el ángulo  $\Phi$ .

Al analizar los resultados de la figura 3.3 la primera conclusión que se observa es una no variación en los valores del campo coercitivo en función del ángulo. La forma del ciclo de histéresis no cambia al variar la dirección del campo magnético aplicado. No existe por tanto anisotropía cristalina en ninguna dirección. En el panel (e) se ha representado el

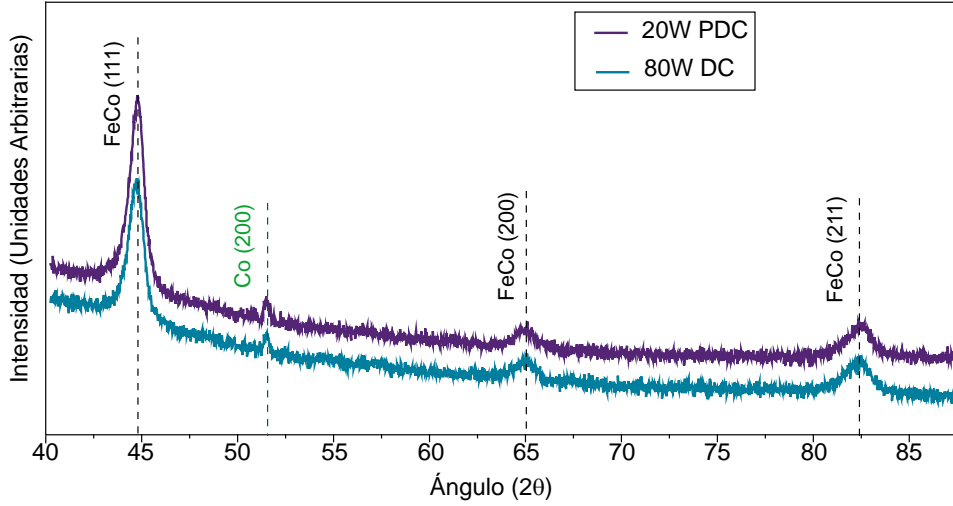
ciclo de histéresis de la muestra 80W-PDC para el ángulo  $\Phi = 90^\circ$ . La forma del ciclo de histéresis no es propia de un eje ni de fácil ni de difícil imanación.

Estas muestras isótropas poseen unos valores de campo coercitivo más altos que los obtenidos para la aleación en material masivo.<sup>123</sup> El uso de potencias bajas favorece que el valor de campo coercitivo sea menor. Los valores de campo coercitivo varían entre 280 Oe y 320 Oe. Sin embargo, esta variación en el campo coercitivo ( $\Delta H_c = 40$  Oe) entre usar una potencia de crecimiento baja de 20 W o una alta de 80 W es de menos del 15 %. Si se compara el tipo de fuente de crecimiento usada para una potencia fija no se observan diferencias apreciables (variaciones  $< 2\%$ ) entre usar la fuente DC o la fuente PDC. El tipo de fuente de crecimiento, bajo estas condiciones de presión y flujo, no es un parámetro que modifique las propiedades magnéticas de la película delgada de FeCo. Este resultado podría explicarse debido a que la alta presión de Ar en la campana de crecimiento provoca que los átomos de Fe y Co lleguen al sustrato termalizados, es decir, después de múltiples colisiones, de manera que el efecto de la potencia de crecimiento no es demasiado relevante.

### 3.1.2 Estudio estructural.

Dado que el comportamiento magnético es similar en todas las muestras crecidas bajo estas condiciones de presión y flujo, sólo se han seleccionado algunas muestras para su caracterización para el estudio estructural. En particular, se han elegido las muestras que presentan mayor diferencia en los valores de campo coercitivo (20W-PDC y 80W-DC). La estructura cristalina se ha obtenido por difracción de rayos-X (*X-ray diffraction*, XRD). Los detalles experimentales de las medidas pueden encontrarse en el Capítulo 2.

La figura 3.4 muestra los espectros de difracción para ambas muestras. Se representa la posición de los máximos de difracción de ambas estructuras ideales con líneas verticales discontinuas. Las medidas se realizaron en incidencia rasante debido al bajo espesor de las películas magnéticas y por tanto no se han podido obtener conclusiones sobre la textura a partir de las intensidades relativas. Los dos espectros muestran los mismos máximos de difracción que corresponden con la estructura bcc del FeCo. El grupo cristalino de esta estructura es Pm-3m. Sin embargo, existe un máximo de difracción (representado en una línea verde vertical y discontinua) que corresponde a la estructura cúbica centrada en las caras (fcc) del Co metálico puro. El grupo cristalino que define esta estructura es el Fm-3m. Así, podemos decir que bajo las condiciones de crecimiento de alta presión y alto flujo de Ar, la estructura de las películas delgadas está formada por una matriz de FeCo cúbica y agregados de Co metálico, también con estructura cúbica, posiblemente inducida por la



**Figura 3.4.** Diagramas de Difracción de Rayos-X de dos de las seis muestras crecidas a alta presión y alto flujo de entrada de Ar (20W-PDC y 80W-DC). En ambas muestras se observan tres máximos de difracción (marcados con línea discontinua negra) correspondientes a la estructura cúbica centrada en el interior (bcc) del FeCo, mientras que la línea discontinua verde hace referencia al máximo de difracción de la estructura cúbica centrada en las caras (fcc) del Co.

Análisis FWHM	
Muestra	Tamaño de grano (nm)
20W-DC	$13.7 \pm 1.5$
40W-DC	$14.6 \pm 1.8$
80W-DC	$13.6 \pm 2.0$
20W-PDC	$14.5 \pm 1.1$
40W-PDC	$14.5 \pm 1.7$
80W-PDC	$16.6 \pm 2.3$

**Tabla 3.1.** Tamaño de grano de los nanocristales que forman las películas de FeCo policristalinas.

matriz de FeCo que está presente. No se observan desplazamientos respecto a la posición ideal de la estructura, por lo que no existen distorsiones o tensiones. De este análisis se extrae que bajo estas condiciones de crecimiento, la potencia o el tipo de fuente no son parámetros que produzcan cambios significativos en la estructura cristalina.

A través de los diagramas de difracción de Rayos-X se obtuvo una estimación de los tamaños de grano de los nanocristales que forman la películas de FeCo. La tabla 3.1

Análisis de la composición para las muestras de FeCo		
Muestra	Fe (% en peso)	Co (% en peso)
20W-DC	$53.7 \pm 2.8$	$46.3 \pm 2.6$
40W-DC	$55.1 \pm 2.3$	$44.9 \pm 2.4$
80W-DC	$53.1 \pm 2.7$	$46.9 \pm 2.3$
20W-PDC	$52.6 \pm 2.1$	$47.4 \pm 2.4$
40W-PDC	$54.6 \pm 2.0$	$45.4 \pm 2.5$
80W-PDC	$52.9 \pm 2.1$	$47.1 \pm 1.8$

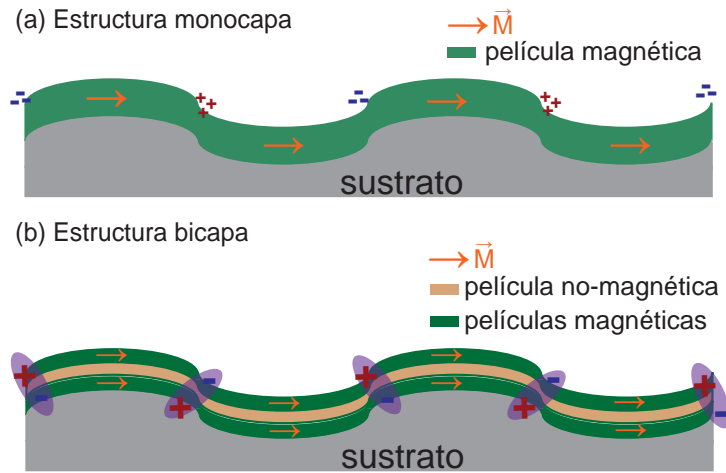
**Tabla 3.2.** Composición química de las muestras crecidas, en condiciones de alta presión y alto flujo de Ar, bajo los dos tipos de fuentes (PDC y DC) y con los valores de potencia: 20 W 40 W y 80 W. Este análisis se ha realizado mediante EDXS. El análisis muestra que la composición en todas las muestras es de  $\text{Fe}_{53}\text{Co}_{47}$ .

muestra los resultados para todas las muestras crecidas en esta sección. Se ha estimado el tamaño de grano a través del análisis del ancho del máximo de difracción a media altura ( $FWHM$ ), detallado en el capítulo de Técnicas Experimentales. Se observa que para una presión de Ar de 40 mTorr los seis valores de tamaño de grano no varían de forma significativa. Los tamaños de grano de todas muestras crecidas en estas condiciones se encuentran entre los 13 nm y los 16 nm. Este resultado confirma la homogeneidad que existe entre estas seis muestras.

También se llevó a cabo un análisis de la composición química. Se realizaron medidas de espectroscopía de rayos X por energía dispersada (*Energy-dispersive X-ray spectroscopy*, EDXS) para determinar la composición detallada de las películas delgadas crecidas de FeCo. El error experimental de esta técnica en este tipo de muestras con espesores tan finos (20 nm) es significativo. Para minimizar el error, se midieron seis espectros para cada muestra en diferentes áreas de la misma, obteniendo la composición como la media ponderada de las seis medidas. Los resultados de estas medidas se presentan en la tabla 3.2. De este análisis se obtuvo que la composición de todas las muestras es  $\text{Fe}_{53}\text{Co}_{47}$ .

Otro aspecto relevante en la influencia de las propiedades magnéticas es la rugosidad que presenta la superficie de cada una de las muestras. En principio, la técnica de pulverización catódica por magnetrón genera rugosidades bajas, pero en determinadas ocasiones esto puede no ser así. Una alta rugosidad en películas magnéticas con espesores bajos (del orden de los nanómetros) genera efectos magnéticos como el ilustrado en la figura 3.5. La irregularidad de la superficie puede generar zonas donde la imanación se orienta en una determinada posición y este hecho puede hacer variar las propiedades magnéticas de dichas capas. Además, cuando se realizan heteroestructuras constituidas

por varias capas magnéticas separadas por un material no-magnético (panel b) de varios nanómetros de espesor, la rugosidad puede generar una interacción entre las capas magnéticas denominado acoplamiento de piel de naranja (*orange peel coupling*).<sup>124</sup> En aquellos lugares de la muestra donde la rugosidad es del orden del espesor de la película continua crecida se pueden producir polos magnéticos que afectan las propiedades magnéticas de la estructura.<sup>125, 126</sup>



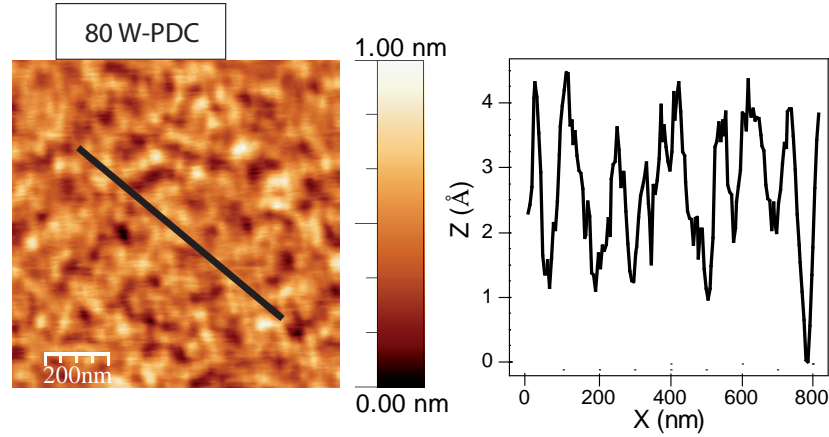
**Figura 3.5.** (a) Ilustración del efecto producido por la rugosidad en una única películas magnética. (b) Acoplamiento de piel de naranja (*orange peel coupling*) producido entre dos películas delgadas de material magnético con alta rugosidad denominado.

La caracterización de la superficie de cada una de las muestras fue realizada utilizando un Microscopio de Fuerzas Atómicas (*Atomic Force Microscopy*, AFM) en modo contacto intermitente (*tapping mode*).

La figura 3.6 muestra los resultados obtenidos mediante el AFM para la muestra 80W-PDC. Se ha representado el análisis de una única muestra como ejemplo, ya que todas ellas presentan valores de rugosidad similares. Se analizaron varias zonas de la superficie de cada muestra, realizando un análisis detallado de rugosidad en cada una de ellas. El valor cuadrático medio de rugosidad obtenido fue de 0.14 nm, el valor de rugosidad (aritmético) fue de 0.11 nm y la altura media fue de 0.46 nm. La variación entre estos valores de rugosidad de las muestras es inferior al 4%. La imagen de la superficie refleja las mismas características en todas las muestras.

El análisis estructural indica que las películas son continuas, cohesionadas y homogéneas. Del estudio morfológico y estructural se concluye que todas ellas presentan

características muy similares. Este resultado está acorde con los datos obtenidos al analizar las propiedades magnéticas de todas las películas delgadas de FeCo.



**Figura 3.6.** Análisis superficial de la muestra 80W-PDC crecida a altas presiones de Ar y un alto flujo de entrada de este gas. El tamaño de la imagen de topografía es de  $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ . En el panel de la derecha se muestra el perfil topográfico de una línea de la superficie escaneada marcada en la imagen de la izquierda en línea negra.

### 3.2 Baja presión y bajo flujo de entrada de Ar.

Esta sección se centra en analizar la influencia del tipo de fuente de potencia a bajas presiones de Ar y bajo flujo de entrada de dicho gas durante el crecimiento (parte izquierda del diagrama de la figura 3.2). Se han seleccionado seis muestras, tres crecidas mediante la fuente de potencia DC y tres con la fuente PDC. Para cada tipo de fuente se usaron tres valores diferentes de potencia (20 W, 40 W y 80 W). Dependiendo de las condiciones de crecimiento, las muestras fueron nombradas como 20W-DC, 40W-DC, 80W-DC, 20W-PDC, 40W-PDC y 80W-PDC. En primer lugar se realiza un análisis de las propiedades magnéticas de cada muestra. Estas propiedades serán interpretadas a través del estudio estructural, morfológico y de composición de cada una.



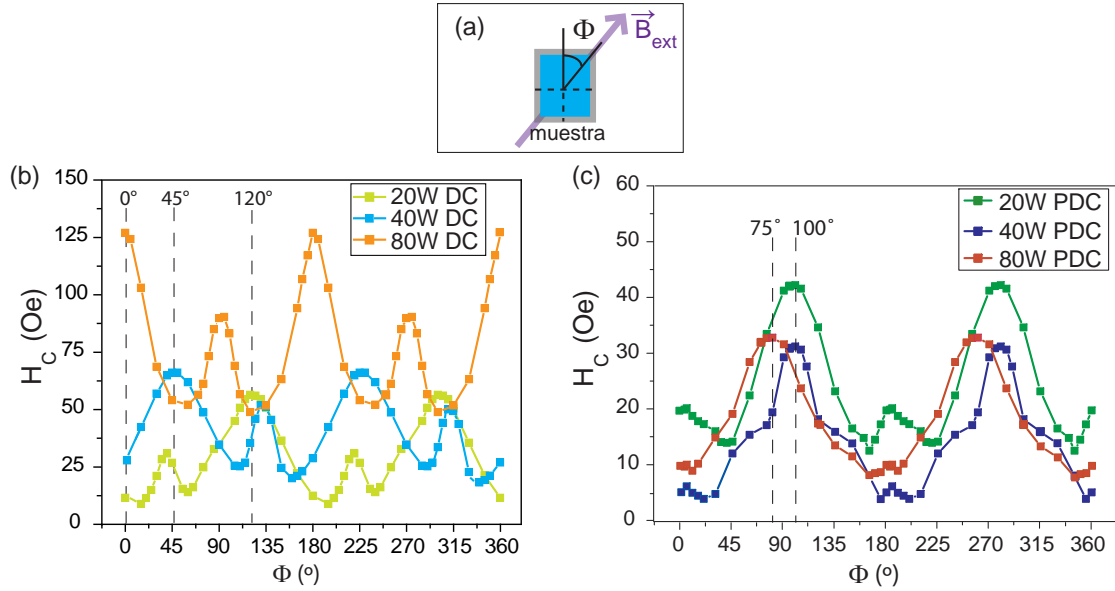
### 3.2.1 Propiedades magnéticas.

Al igual que se hizo con las muestras crecidas con alta presión y alto flujo de entrada de Ar, en primer lugar se analizan sus propiedades magnéticas. Para ello se han realizado medidas magneto-ópticas de efecto Kerr a temperatura ambiente y a presión atmosférica.

En la figura 3.7 se representan los valores de campo coercitivo ( $H_c$ ) de cada muestra en función del ángulo ( $\Phi$ ) que forma el eje largo de la muestra con el campo magnético externo aplicado. Las muestras crecidas con la fuente DC se representan en el panel (b) mientras que las crecidas con la fuente PDC aparecen en el panel (c). En todas ellas, los valores del campo coercitivo varían en función de la dirección del campo magnético aplicado. Esta anisotropía en los valores de  $H_c$ , depende a su vez del valor de potencia utilizado y del tipo de fuente utilizada. Las películas delgadas de FeCo crecidas con la fuente DC tienen un valor promedio de  $H_c$  que es proporcional al valor de potencia utilizado durante el crecimiento, como se observa en la figura 3.7(b). Esta relación proporcional entre campo coercitivo y potencia de crecimiento no es evidente cuando la fuente usada es la fuente PDC. En la figura 3.7(c), se observa cómo los valores del campo coercitivo de las tres muestras varían entre 0 - 10 Oe para cualquier dirección del campo magnético aplicado, mientras que en la figura 3.7 (b) estas variaciones son entre 0 - 100 Oe. Ya que el único parámetro experimental que se varía es el tipo de fuente, todo indica que el tiempo de descarga que tiene lugar al crecer la muestra con la fuente PDC favorece esta homogeneidad en los valores de  $H_c$ . Si se comparan los valores de  $H_c$  de una muestra crecida a una potencia cualquiera con su homóloga crecida con la fuente PDC se observa cómo los resultados son mayores en las muestras crecidas con la fuente DC. Bajo estas condiciones de presión y flujo, la potencia de crecimiento sí es un parámetro importante, variando en más del 80 % los valores del campo coercitivo para las muestras crecidas con la fuente DC.

En términos generales, los valores del campo coercitivo en las muestras crecidas por PDC son menores que las correspondientes muestras crecidas por DC, tanto a bajas como a altas potencias de crecimiento. Estas diferencias son más acusadas cuando la potencia de la fuente usada durante el crecimiento de la película delgada se incrementa. Todas las muestras son anisotrópicas y fuertemente dependientes de la potencia utilizada para el crecimiento.<sup>55</sup>

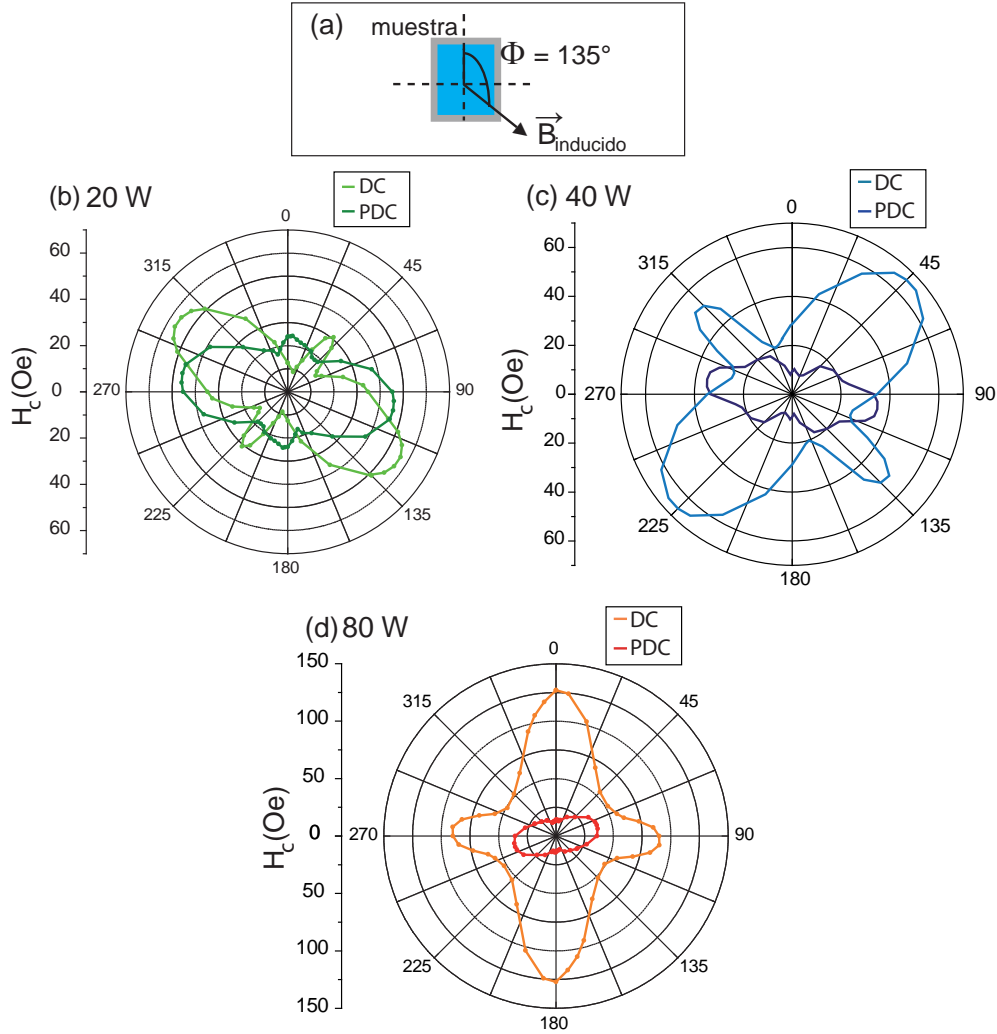
En la figura 3.8 se presenta el campo coercitivo de las seis muestras y su dependencia con el ángulo entre el campo magnético aplicado y el eje largo de la muestra en un diagrama polar. En las muestras crecidas a potencias bajas (20 W) se observa una dirección



**Figura 3.7.** (a) Ángulo  $\Phi$  definido sobre la superficie de la muestra entre el eje largo de esta y la dirección del campo magnético aplicado. Dependencia del campo coercitivo, extraído de los ciclos de histéresis, frente al ángulo  $\Phi$  para muestras crecidas para tres valores de potencia diferentes: 20W, 40W y 80W con (b) fuente de potencia continua (DC) y (c) fuente de potencia pulsada (PDC).

preferente (en torno a  $\sim 90^\circ - 135^\circ$ ) en la cual los valores de campo coercitivo son mayores que en el resto de los ángulos. Esta dirección coincide con la del campo magnético inducido por los magnetrones del sistema de vacío y señalado en el panel (a) de la figura 3.8. Este campo inducido durante el crecimiento es por tanto lo suficientemente grande como para influir en las propiedades magnéticas de las películas delgadas de FeCo. Perpendiculares a esta dirección (eje fácil) se encuentran otros máximos locales de campo coercitivo que son menores que los obtenidos en el eje fácil para ambas muestras (20W-DC y 20W-PDC). Todas las muestras, independientemente de la potencia aplicada, exhiben este máximo local del campo coercitivo en el eje difícil. Su presencia puede estar asociada al giro de la imanación en distintos sentidos de diferentes zonas del material después de su saturación en el eje difícil.<sup>64</sup> Este máximo local tiene una anchura menor para 20 W de potencia que para 80 W independientemente del tipo de fuente utilizada. Además, si se analizan las diferencias entre las fuentes DC y PDC, esta anchura del máximo local es mayor si se utiliza la fuente DC. Este comportamiento también ha sido encontrado por otros autores en otro tipo de sustratos.<sup>65</sup>

La mayor diferencia entre la fuente DC y la fuente PDC se encuentra en el caso de las



**Figura 3.8.** (a) Orientación del campo magnético inducido por los magnetrones en el interior de la campana de alto vacío. Gráfica en coordenadas polares del campo coercitivo en función de ángulo  $\Phi$  donde se comparan las muestras crecidas con DC y PDC para una potencia de (b) 20 W, (c) 40 W y (d) 80 W.

muestras crecidas con la mayor potencia (80 W). Los valores de campo coercitivo difieren casi un orden de magnitud entre la muestra crecida con la fuente DC y la crecida con la fuente PDC. En este caso la orientación del eje fácil cambia de  $\Phi \sim 135^\circ$  (en las muestras más blandas mostradas en la figura 3.8(b)), a  $\Phi \sim 0^\circ$  (en las muestras más duras mostradas en la figura 3.8(d)). La muestra 80W-DC presenta una alineación con el eje largo de las muestras.

Las muestras crecidas a 40 W presentan una situación intermedia. La dirección

preferente en la cual el valor del campo coercitivo es máximo se sitúa entre  $\Phi \sim 45^\circ$  y  $\Phi \sim 90^\circ$ . Este valor de la potencia es suficiente para desplazar la dirección de fácil imanación de la inducida por el magnetrón, pero insuficiente para alinear el máximo del campo coercitivo con el eje largo de la muestra.

### 3.2.1.1 Comparación entre muestras crecidas con diferentes presiones y flujo de Ar.

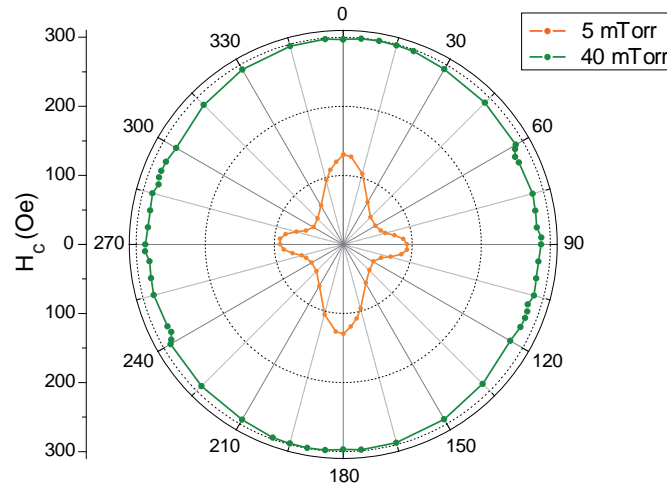
A la vista de estos resultados, se obtienen dos situaciones de crecimiento distintas. En una, caracterizado por bajas presiones de Ar y bajos flujos de entrada de gas, las propiedades magnéticas de las películas delgadas de FeCo son muy sensibles a cambios de los parámetros de crecimiento relacionados con el tipo de fuente y el valor de la potencia; mientras que en la otra, definida por una alta presión de Ar y un alto flujo de entrada de gas, no existen grandes variaciones en las propiedades magnéticas. El aumento de la presión de Ar así como el incremento del flujo de entrada de Ar favorecen el incremento del  $H_c$ , es decir, películas delgadas más duras magnéticamente.

En la figura 3.9 se representan dos muestras crecidas con la misma fuente (DC), con el mismo valor de potencia (80W) pero con diferente atmósfera de Ar en el sistema de vacío durante el crecimiento. En esta gráfica en coordenadas polares se ve de forma clara la diferencia entre las dos situaciones. La línea roja (correspondiente a la muestra crecida a 5 mTorr) presenta una clara anisotropía y los valores de campo coercitivo que posee son inferiores a los 100 Oe salvo en el eje de fácil imanación, mientras que la línea verde (la muestra homóloga crecida a 40 mTorr) no presenta anisotropía cristalina. Además, el valor de campo coercitivo que posee es tres veces mayor.

### 3.2.2 Composición química.

Para identificar el origen de estos cambios observados en las propiedades magnéticas se llevó a cabo un análisis de la composición química. Se realizó un estudio mediante EDXS para determinar la composición detallada de las películas delgadas crecidas. Todas las muestras crecidas poseen un espesor de 20 nm de material magnético. Para minimizar el error se midieron seis espectros para cada muestra en diferentes áreas de la muestra, obteniendo la composición de cada muestra como una media ponderada de las seis medidas. Los resultados de estas medidas se presentan en la tabla 3.3.

El análisis de los datos revela que la composición principal de la aleación corresponde



**Figura 3.9.** Campo coercitivo de dos muestras crecidas con diferentes condiciones de presión y flujo de entrada de Ar en el sistema de vacío en función de la dirección del campo magnético aplicado. Esta figura recopila dos gráficas ya mostradas anteriormente. La línea naranja hace referencia a la muestra crecida a 80W-DC (crecida a 5 mTorr), mientras que la línea verde corresponde a una muestra crecida bajo las mismas condiciones de potencia y tipo de fuente pero a 40 mTorr.

Análisis de la composición para las muestras de FeCo		
Muestra	Fe (% en peso)	Co (% en peso)
20 W DC	$52.2 \pm 2.3$	$47.8 \pm 2.7$
40 W DC	$54.2 \pm 2.2$	$45.8 \pm 2.6$
80 W DC	$52.7 \pm 2.4$	$47.3 \pm 2.1$
20 W PDC	$55.6 \pm 2.3$	$44.4 \pm 2.5$
40 W PDC	$55.1 \pm 1.9$	$44.9 \pm 2.3$
80 W PDC	$53.8 \pm 2.6$	$46.2 \pm 2.0$

**Tabla 3.3.** Composición química de las muestras crecidas, en condiciones de baja presión y bajo flujo de Ar, bajo los dos tipos de fuentes (PDC y DC) y con los valores de potencia: 20 W 40 W y 80 W. Este análisis se ha realizado mediante EDXS.

también a  $\text{Fe}_{53}\text{Co}_{47}$ . No se han encontrado grandes variaciones en la composición las cuales, en el caso extremo, no superan el 3,5%. Estas variaciones son además, próximas al error de la medida y similares a las obtenidas en las muestras crecidas a altas presiones y alto flujo de Ar. Podemos concluir, por tanto, que los cambios en las propiedades magnéticas no son debidos a la composición química.

### 3.2.3 Estudio de la superficie: rugosidad.

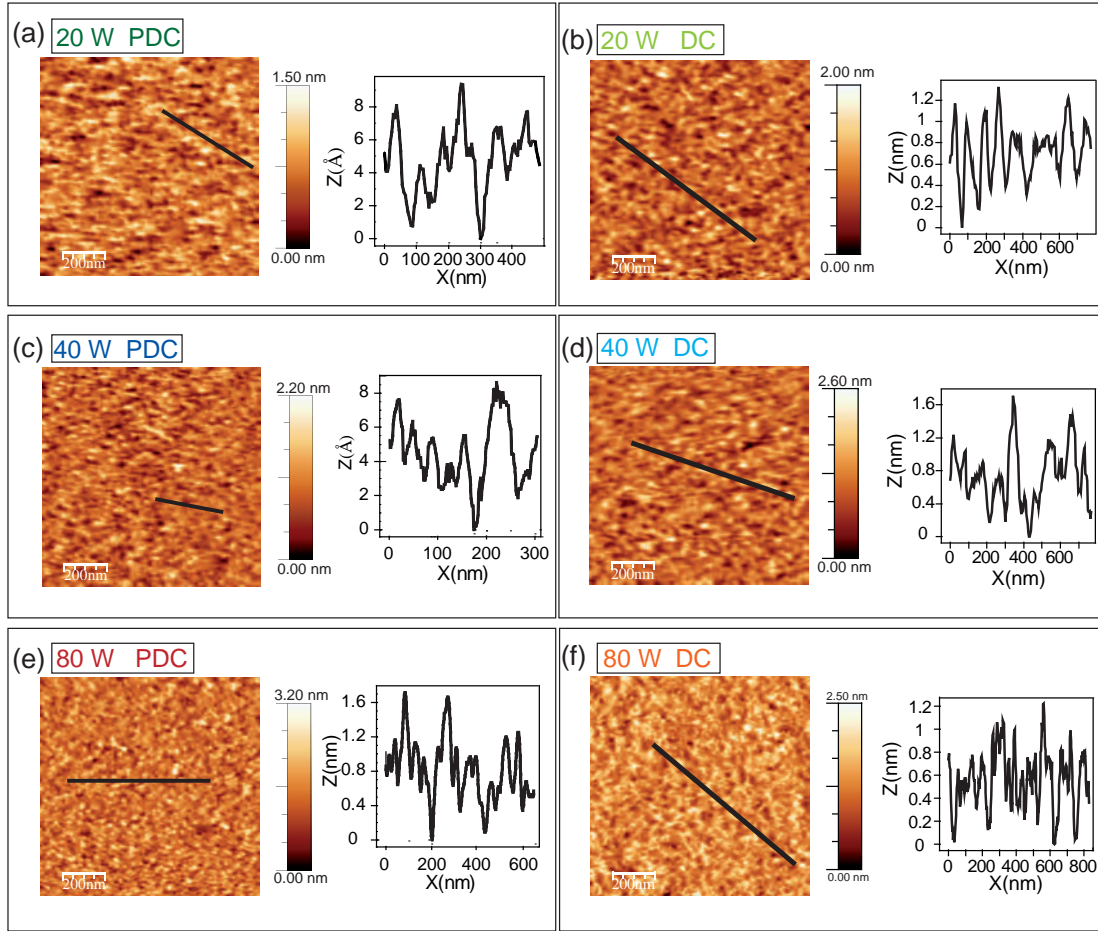
Como se ha explicado en la sección 3.1.2, una alta rugosidad puede generar la presencia de polos magnéticos en la muestra, que pueden afectar a las propiedades magnéticas de la película delgada. Además, el anclaje (*pinning*) de las paredes de dominio puede estar condicionando por la rugosidad de la superficie. Para estudiar este efecto se realizó un análisis de la superficie a través de microscopía AFM.

Todas las imágenes de microscopía de fuerzas atómicas en modo de trabajo intermitente (*tapping mode*) se muestran en la figura 3.10. Observando las imágenes topográficas se aprecia como la morfología es similar en todas ellas: películas continuas, cohesionadas y con una baja rugosidad. Al lado de cada imagen se representa un perfil de la zona barrida por el AFM. También se han obtenido los valores de rugosidad media (tanto aritmética como cuadrática) así como los valores de altura media para cada muestra con el programa de análisis *WSxM 4.0*.<sup>113</sup> Los resultados se muestran en la tabla 3.4. Se determinó la rugosidad de cada película delgada a partir de medidas en más de cinco zonas distintas seleccionadas de forma aleatoria de la superficie de cada muestra.

Las muestras crecidas con la fuente DC son ligeramente más rugosas que las producidas con la fuente PDC. La mayor diferencia de rugosidad se encuentra entre la muestra 40W-PDC que posee  $0.19 \pm 0.01$  nm de rugosidad cuadrática media y la muestra 40W-DC, la cual tiene  $0.31 \pm 0.01$  nm. Las muestras 80W-PDC y 80W-DC, que presentan mayor diferencia en sus propiedades magnéticas, (ver figura 3.8(b)) poseen una rugosidad similar, con diferencias inferiores al 3 % en el valor de rugosidad cuadrática media.

Otro parámetro que ha sido estudiado ha sido la altura media. Esta medida nos indica la diferencia que hay entre el valor mínimo y el valor máximo de la altura medida en las imágenes de topografía de la superficie y es un parámetro que sirve también para estimar la rugosidad de la superficie. Los resultados obtenidos de este análisis han sido representados en la tabla 3.4. Nuevamente las muestras crecidas con la fuente DC poseen, en general, una altura media mayor que las crecidas en PDC. Aun así, esta diferencia es inferior al 6 % entre las dos muestras que presentan una mayor diferencia en sus propiedades magnéticas (80W-PDC y 80W-DC). No se observa relación entre el valor de la potencia utilizada y la rugosidad presente en la superficie, ni en las muestras crecidas con la fuente DC ni en las producidas con la fuente PDC.

Del análisis topográfico de la superficie mediante AFM se extrae que los valores de rugosidad obtenidos para cada una de las muestras son similares en todos los casos y dos órdenes de magnitud inferior al espesor crecido de la película magnética (20



**Figura 3.10.** Selección de imágenes representativas de la topografía de la superficie de cada muestra medidas mediante AFM. Se ilustran en paneles las superficies crecidas en DC con (a) 20 W(a), (c) 40 W (e) 80 W y en PDC con (b) 20 W, (d) 40 W y (f) 80 W. Cada imagen se acompaña de un perfil topográfico en cada panel. El tamaño de todas las imágenes topográficas es de  $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ .

nm). Además, estos valores de rugosidad son del mismo orden de los obtenidos en la superficie de Si que se utiliza como sustrato. Estos valores nos indican que puede descartarse el efecto de polos en superficie. La rugosidad es independiente del tipo de fuente utilizada y el valor de la potencia aplicada y no puede explicar las diferencias magnéticas encontradas. Es de esperar, por tanto, que el anclaje (*pinning*) de las paredes de dominio no esté condicionando por la rugosidad de la superficie.

Resumen de los valores de rugosidad y altura media			
Muestra	Rugosidad ( <i>media cuadrática</i> ) (nm)±0.01 nm	Rugosidad ( <i>media aritmética</i> ) (nm)±0.01 nm	Altura media (nm)±0.01 nm
20 W PDC	0.22	0.17	0.88
40 W PDC	0.19	0.15	0.68
80 W PDC	0.29	0.23	1.22
20 W DC	0.25	0.20	0.84
40 W DC	0.31	0.24	1.13
80 W DC	0.30	0.21	1.30
Sustrato Si	0.19	0.13	0.61

**Tabla 3.4.** Valores medios de rugosidad (tanto cuadrática como aritmética) de las muestras crecidas con baja presión y bajo flujo de Ar y de la superficie del sustrato de Si. También se muestran los valores de altura media para cada muestra. Estos valores han sido obtenidos después de analizar varias zonas en cada una de las muestras mediante AFM.

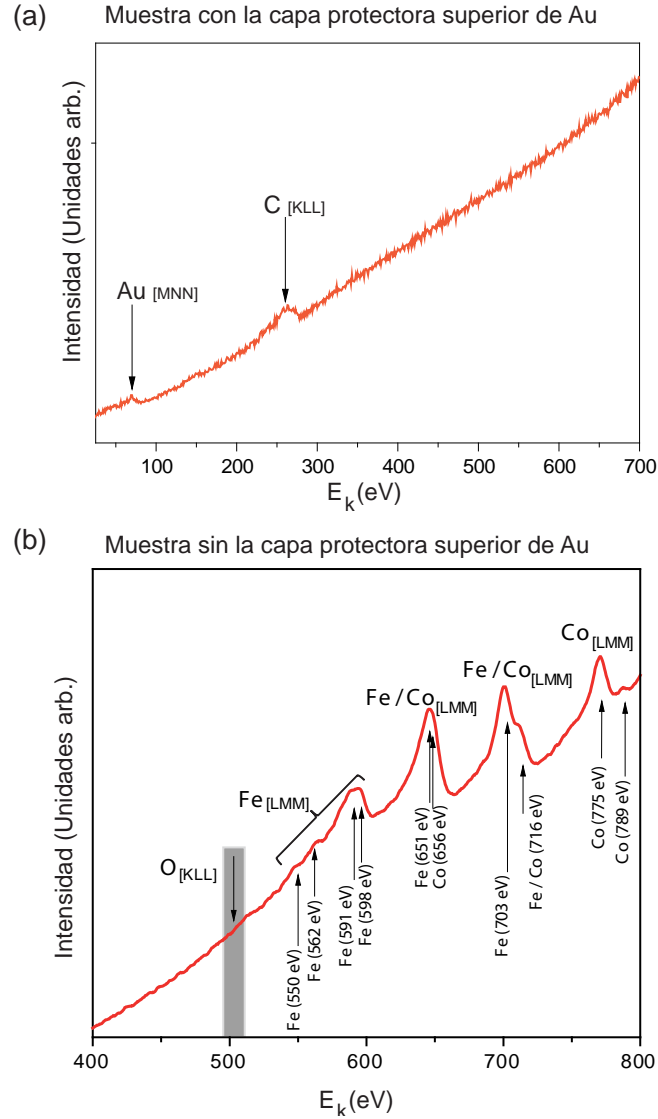
### 3.2.4 Presencia de posibles óxidos en la película magnética.

La oxidación de la película delgada de FeCo puede producir cambios en las propiedades magnéticas. Es posible que durante el crecimiento, moléculas de O<sub>2</sub> que estuviesen presentes en la atmósfera del sistema formaran algún óxido dando lugar a los cambios magnéticos observados.

Tal y como se ha indicado, el análisis de la composición química mediante EDXS de estas películas delgadas presenta un error significativo. Por ello, y para obtener información acerca de la presencia de oxígeno en la película se realizó un análisis mediante espectroscopía electrónica Auger (AES). Esta técnica analítica permite medir la composición química de la superficie de la muestra. La sensibilidad de la espectroscopía electrónica Auger es de 10 nm de profundidad y, por tanto, es muy sensible a elementos presentes en la superficie. Se tomaron espectros de espectroscopía Auger antes y después de eliminar la capa externa protectora de 5 nm de Au. Esta capa se creció tras la formación de la película de FeCo para pasivar la capa magnética y evitar la oxidación al sacar la muestra del sistema de pulverización catódica por magnetrón.

La figura 3.11(a) muestra el espectro Auger de la muestra 80W-DC con la capa protectora de Au presente. Los máximos que se observan corresponden a la presencia en la superficie de C y de Au. Dado que no existe señal de O, se puede descartar que la señal de C se deba a contaminación por CO. De la experiencia obtenida previamente al realizar

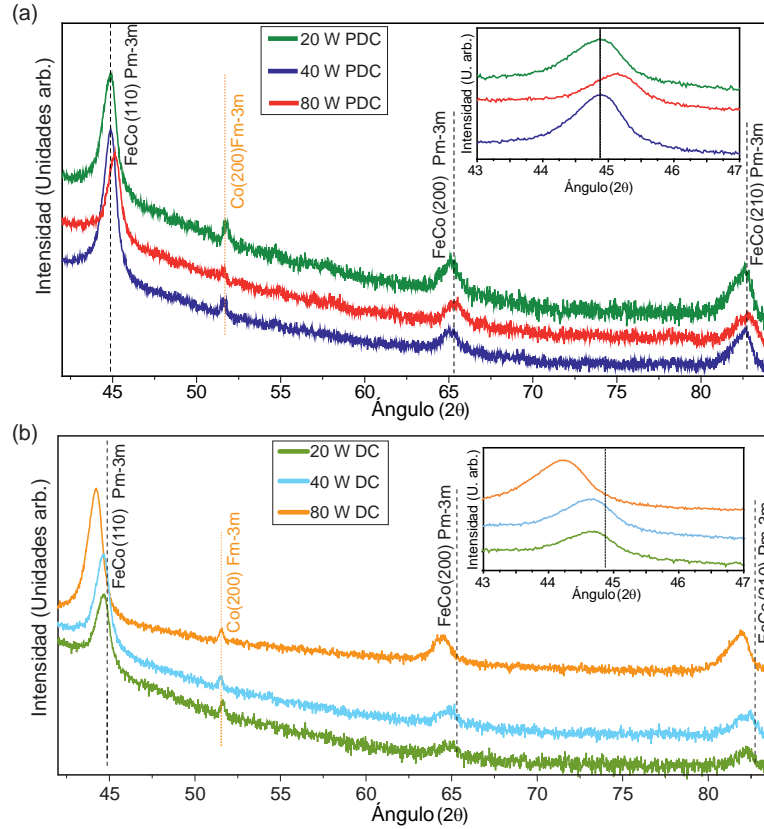




**Figura 3.11.** (a) Espectro Auger de la muestra 80W-DC con la capa protectora de Au. La señal del C es debida a la contaminación por la soldadura realizada para fijar la muestra al portamuestras. (b) Espectro Auger de la muestra tras realizar un bombardeo iónico de 20 min con  $Ar^+$ . No hay señales de C, de O ni de Au y sólo se observa señal proveniente de Co y de Fe.

este tipo de experimentos, es posible asignar la señal de C al carbono proveniente de la soldadura realizada para fijar la muestra al portamuestras del sistema. En el capítulo 2 se detalla el experimento y la rutina para fijar las muestras. No se observa ninguna señal proveniente de las transiciones electrónicas del Fe o del Co.

Para eliminar la capa protectora de Au y obtener la composición de la película



**Figura 3.12.** Diagramas de Difracción de rayos X de las películas crecidas a baja presión y bajo flujo de entrada de Ar. El panel (a) corresponde a las tres muestras crecidas por fuente PDC. El panel (b) muestra las películas delgadas crecidas con la fuente DC. En todos los espectros se observan tres máximos de difracción (marcados con línea discontinua negra) correspondientes a la estructura cúbica centrada en el interior (bcc) del FeCo, mientras que la línea discontinua naranja hace referencia al máximo de difracción de la estructura cúbica centrada en las caras (fcc) del Co. La figura insertada en cada panel muestra en detalle el máximo de difracción correspondiente al plano (110) de la estructura bcc del FeCo.

magnética, se realizó un bombardeo iónico con  $Ar^+$  a una presión de trabajo de  $10^{-8}$  mbar y con una energía de 3 keV. El espectro Auger resultante se representa en la figura 3.11(b). Se observa la señal LMM Auger características de Fe y Co a una energía de 600-800 eV junto con la señal correspondiente a la transición LMM de Fe a  $\sim 50$  eV. No se observa tampoco señal de C. Además, no existe ninguna señal de O, incluso al estudiar en detalle la región de 500 eV. Es importante señalar que sección eficaz del O es mayor que la del Fe o Co, así que cualquier señal proveniente de este elemento sería claramente detectada.<sup>127</sup> Se ha obtenido el mismo resultado en todas las muestras analizadas aunque las intensidades

Análisis FWHM	
Muestra	Tamaño de grano (nm)
20W-DC	$14.5 \pm 1.2$
40W-DC	$13.9 \pm 1.7$
80W-DC	$11.9 \pm 1.6$
20W-PDC	$14.6 \pm 2.0$
40W-PDC	$14.1 \pm 1.1$
80W-PDC	$20.2 \pm 1.3$

**Tabla 3.5.** Tamaño de grano de los nanocristales que forman las películas de FeCo policristalinas.

relativas de lo máximos detectados son ligeramente diferentes dependiendo de la muestra. Por lo tanto, el análisis de espectroscopía electrónica Auger descarta la presencia de óxidos de Fe o de Co, incluso en partículas de pequeño tamaño.

### 3.2.5 Caracterización estructural.

Una vez concluido que ni la composición química ni la rugosidad o morfología de la superficie pueden justificar las diferencias observadas en las propiedades magnéticas es necesario realizar un estudio estructural. Este estudio se ha realizado mediante dos técnicas: difracción de Rayos-X (*X-ray diffraction*, XRD) y Espectroscopía de Absorción de Rayos X (*X-ray absorption*, XAS).

#### 3.2.5.1 Caracterización estructural mediante Difracción de Rayos X.

Se realizó un estudio cristalográfico de las películas delgadas mediante XRD. Los patrones de difracción obtenidos se muestran en la figura 3.12. Los detalles experimentales de las medidas pueden encontrarse en el Capítulo 2. En el panel (a) se observan los espectros de difracción de las tres muestras crecidas con la fuente de potencia PDC, mientras que las muestras homólogas crecidas con la fuente de potencia continua se representan en el panel (b). Las líneas negras verticales y discontinuas reflejan la posición ideal de los máximos de difracción correspondientes a la estructura bcc para la aleación de FeCo. Las líneas naranjas verticales y discontinuas corresponden a la fcc del Co metálico puro. La figura insertada en cada panel muestra en detalle el máximo de difracción correspondiente al plano (110) de la estructura bcc del FeCo.

Como se observa en la figura 3.12 todos los patrones presentan los mismos máximos

de difracción que se corresponden con las estructuras de bcc-FeCo y Co en la fase cúbica. La estructura más estable del Co es la hexagonal,<sup>128</sup> por lo que podemos deducir que la matriz cúbica de FeCo induce la presencia de Co en fase cúbica.

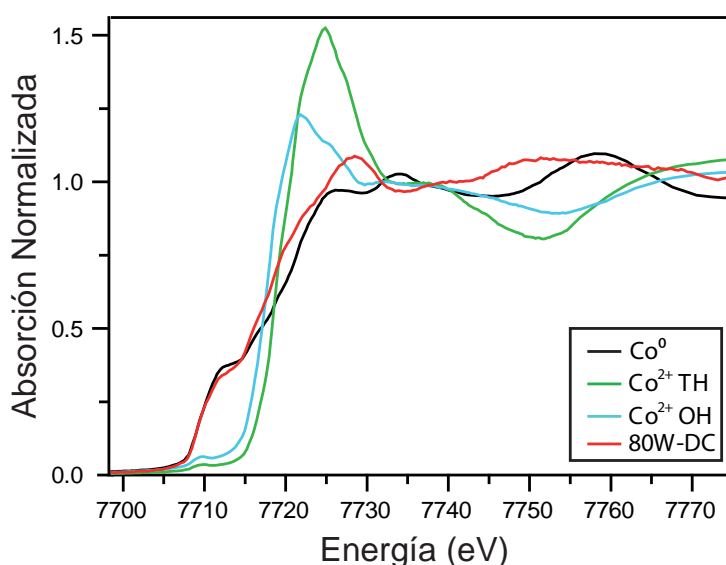
La principal diferencia encontrada en estos seis patrones de difracción es un desplazamiento del máximo de difracción correspondiente a la matriz bcc del FeCo. En la gráfica insertada se realiza una ampliación de la zona correspondiente al máximo de difracción relacionado con el plano (110) de la estructura bcc del FeCo. Se observa que las muestras 80W-DC y 80W-PDC presentan un mayor desplazamiento con respecto a la posición esperada. Además, este desplazamiento para la muestra 80W-DC es hacia ángulos menores (relajación de la red), mientras que para la muestra 80W-PDC el desplazamiento es hacia ángulos mayores (contracción de la pared). Para las dos muestras crecidas a potencias bajas (20 W), estos desplazamientos del máximo de difracción correspondiente al plano (110) son menores, por lo que existe una relación entre la potencia de crecimiento y el desplazamiento de los máximos de difracción correspondientes a la estructura del FeCo. Este desplazamiento podría reflejar la presencia de estrés interno en las capas de FeCo. Se ha demostrado en experimentos similares que estas tensiones pueden ser reducidas por un tratamiento térmico posterior.<sup>129</sup>

El campo coercitivo de películas delgadas de FeCo está fuertemente relacionado con el tamaño de grano de los nanocristales.<sup>66</sup> Por debajo de la longitud de canje, cuanto menor es el tamaño de grano, menor es el campo coercitivo asociado. Los valores para la longitud de canje se encuentran entre 20-30 nm en el caso del FeCo.<sup>66,130</sup> Se ha estimado el tamaño de grano mediante el análisis del *FWHM* a partir de los datos de XRD. La tabla 3.5 muestra los valores obtenidos, que son muy similares en casi todas las muestras. Se obtienen tamaños de grano entre 12-14 nm para todas las muestras crecidas salvo para la muestra PDC-80W. Además, en el caso de una potencia de 80 W, el tamaño de grano es mayor para la muestra crecida con la fuente PDC que para la crecida con fuente DC, mientras que el valor del campo coercitivo es menor (figura 3.8(c)), contrariamente a lo esperado. No parece, por tanto, que el tamaño de grano explique las diferencias observadas en las muestras crecidas con los dos tipos de fuente.

### **3.2.5.2 Caracterización estructural mediante Espectroscopía de Absorción de Rayos X.**

Se han llevado a cabo medidas de XAS para obtener un conocimiento más profundo de la estructura y relacionar los desplazamientos de los máximos de difracción observados

con posibles tensiones internas. Se realizaron medidas de absorción de rayos X en el borde K del Co (7709 eV) en el rango de energías comprendido entre 7500 y 8700 eV. En este rango de energías se obtiene información de dos zonas: la zona de Estructura Cercana al Borde de Absorción de rayos X (*X-ray absorption near edge structure*, XANES) y la zona de Estructura Fina de Absorción de rayos X (*Extended X-ray absorption Fine Structure*, EXAFS).



**Figura 3.13.** Espectros de absorción de rayos X correspondientes al borde K del Co para la muestra 80W-DC y las referencias de una lámina de Co metálica ( $\text{Co}^0$ ) y dos óxidos de Co ( $\text{Co}^{+2}$ ). Los espectros han sido normalizados al salto producido en el borde de absorción.

Los resultados obtenidos por espectroscopía XANES se centran en energías cercanas al borde de absorción analizado (7700 - 7770 eV) y aportan información relativa a la estructura electrónica y al estado de oxidación.<sup>131</sup> Todas las muestras crecidas presentan una señal idéntica en la zona XANES analizada, por tanto en la figura 3.13 sólo se ha incluido uno de los espectros (el correspondiente a la muestra 80W-DC) así como las referencias necesarias para obtener información de los posibles estados de oxidación. Estas referencias son: una lámina de Co metálica ( $\text{Co}^0$ ), y dos óxidos de Co ( $\text{CoO}$  y  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) donde se presentan las dos posibles posiciones que puede ocupar el Co en estado oxidado. En el  $\text{CoO}$  el Co ocupa posiciones octaédricas y en  $\text{Co}_3\text{O}_4$  posiciones tetraédricas.

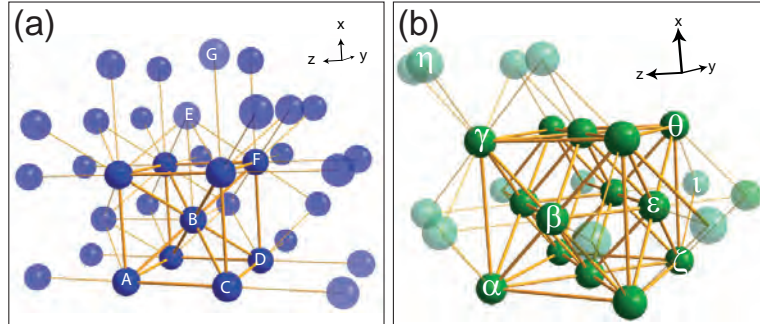
La señal correspondiente a iones  $\text{Co}^{2+}$ , tanto en posiciones tetraédricas como octaédricas, presentan un borde de absorción en la región de energía entre 7720 eV y 7730 eV.<sup>132</sup> Sin embargo, la película delgada de FeCo 80W-DC presenta un salto de absorción a energías diferentes (7709 eV). La señal obtenida para esta muestra tiene una forma similar a la lámina de Co metálico; ambas tienen un salto de absorción en los mismos valores de energía y tienen una forma de línea parecida. Tanto la forma del espectro como los valores del salto de absorción descartan la presencia de óxidos de Co en las películas delgadas e indican que el Co se encuentra en forma metálica. Esta información coincide con los resultados obtenidos por AES.

Para la interpretación de los resultados estructurales se ha simulado la estructura de la aleación de FeCo y del Co cúbico obtenidas en los espectros de difracción de rayos X mediante el programa *CrystalMaker*.<sup>134</sup> La figura 3.14(a) representa el grupo cristalino Pm-3m propio del FeCo y la figura 3.14(b) muestra el grupo espacial Fm-3m del Co.

Los resultados obtenidos de EXAFS se centran en energías posteriores al borde de absorción (7709 eV) y su estudio aporta información de la estructura electrónica y la distancia a primeros vecinos de los átomos estudiados, en este caso el Co. Este estudio permite comprender el origen de los desplazamientos que se observan en los espectros de difracción de rayos X. Para obtener estas distancias se realiza la transformada de Fourier (FT) del espectro de absorción.<sup>133</sup> La posición de estos máximos proporcionan la distancia de enlace entre átomos vecinos. La figura 3.15 muestra la transformada de Fourier de las cuatro películas delgadas de FeCo que presentan mayores diferencias en sus propiedades magnéticas.

Los espectros EXAFS de estas cuatro muestras estudiados son similares en todos los casos y por tanto revelan distancias radiales muy parecidas. Esto es una indicación de que todas las muestras comparten la misma estructura principal. La mayor parte de estos máximos (los más intensos) se corresponden con la estructura bcc-FeCo (señaladas con letras latinas). Sin embargo, existen dos señales correspondientes a dos distancias entre átomos que no pueden ser explicadas mediante la estructura Pm-3m del FeCo. Estas dos distancias aparecen en la figura 3.15 mediante letras griegas. Se han descartado las estructuras relacionadas con óxidos de Fe o Co, distintas composiciones de la aleación FeCo y la estructura del Fe y del Co metálico como origen de estas distancias, ya que ninguna de ellas coincide.

Los datos de XRD muestran un máximo de difracción que se asigna a la presencia de agregados de Co cúbico bcc en la estructura. La segunda distancia radial vecina en



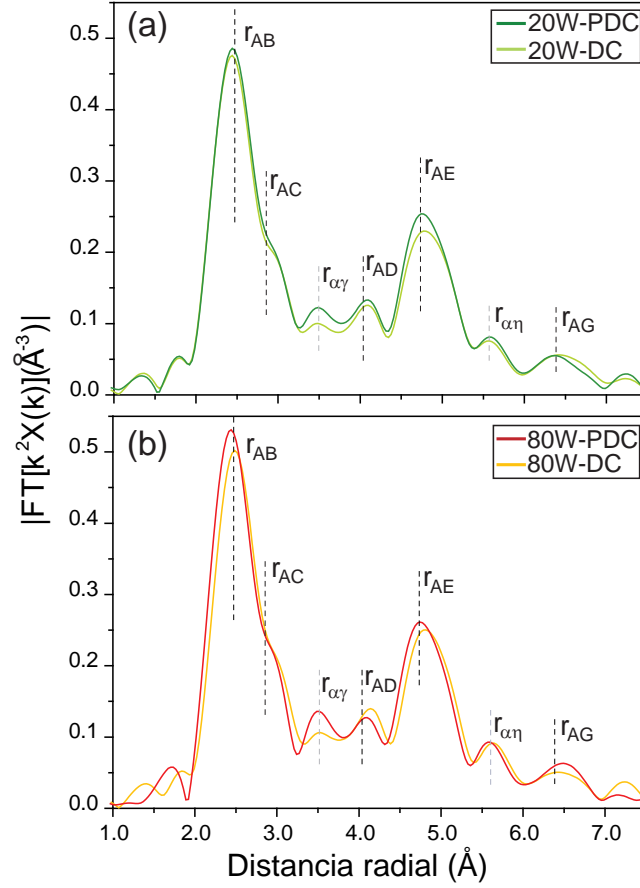
**Figura 3.14.** Modelo de esferas de la estructura cristalográfica de (a) la aleación de FeCo y (b) el Co metálico cúbico. Las letras latinas y griegas permiten definir la distancia radial al átomo de referencia: “A” para el caso de la estructura del FeCo y “ $\alpha$ ” para la del Co metálico.

Desplazamiento respecto de la estructura ideal bcc-FeCo (%)				
Distancia radial	80W-DC	20W-DC	80W-PDC	20W-PDC
$r_{AB}$	+1.1 %	-1.3 %	+1.5 %	+0.77 %
$r_{AC}$	+4.6 %	+3.7 %	+2.6 %	+2.1 %
$r_{AD}$	+2.8 %	+1.5 %	+1.1 %	+1.2 %
$r_{AE}$	+1.7 %	+1.2 %	-0.4 %	+0.3 %
$r_{AG}$	+1.2 %	+1.3 %	+1.8 %	-0.16 %

**Tabla 3.6.** Valores porcentuales del desplazamiento observado en las distancias radiales para la estructura bcc-FeCo. El signo positivo/negativo en estos valores indica el aumento/disminución de las distancias radiales.

la estructura Fm-3m del Co ( $r_{\alpha\gamma}$ ) es claramente visible mientras que la primera ( $r_{\alpha\beta}$ ) se encuentra oculta en la señal principal del FeCo cúbico ( $r_{AB}$ ). Ocurre lo mismo con varias distancias fcc-Co; como su intensidad esperada es débil, se encuentran ocultas cuando coinciden con los máximos correspondientes al bcc-FeCo, pero son claramente detectados en regiones sin señal de FeCo como en el caso de  $r_{\alpha\eta}$ . Estas distancias coinciden con la señal obtenida en el experimento. Por tanto, los resultados de EXAFS confirman que existen agregados de fcc-Co posiblemente inducidos por la matriz de FeCo.

A pesar de que todas las muestras presentan las mismas señales correspondientes a las distancias entre vecinos próximos, y por tanto la misma estructura global, existen diferencias relevantes entre ellas. Se observan desplazamientos de estos máximos respecto



**Figura 3.15.** Señal EXAFS de las muestras crecidas con una potencia de 20 W (a) y a 80 W (b) tanto usando la fuente DC como con la fuente PDC. Las gráficas reflejan la transformada de Fourier de la señal EXAFS en el borde K del Co. Las distancias atómicas ideales entre vecinos próximos son representadas con líneas verticales y discontinuas. El subíndice en letras griegas indica que esa distancia corresponde al Co fcc, mientras que las letras latinas hacen referencia a la estructura bcc del FeCo.

Desplazamiento respecto de la estructura ideal fcc-Co (%)				
Distancia radial	80W-DC	20W-DC	80W-PDC	20W-PDC
$r_{\alpha\gamma}$	-0.08 %	-0.06 %	-0.1 %	-0.06 %
$r_{\alpha\eta}$	+0.2 %	+0.1 %	-0.16 %	+0.14 %

**Tabla 3.7.** Valores porcentuales del desplazamiento observado en las distancias radiales para la estructura fcc-Co. El signo positivo/negativo en estos valores indica el aumento/disminución de las distancias radiales.

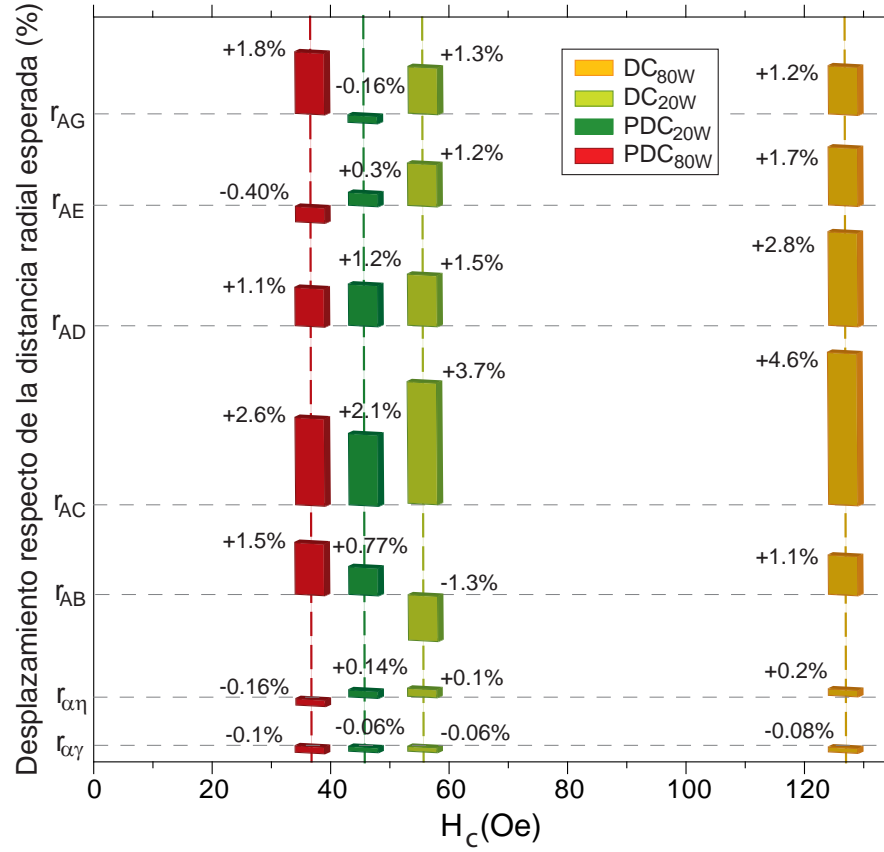


de la posición ideal de la estructura del FeCo relacionados con contracciones o dilataciones de la red. Para estudiar estas modificaciones, las tablas 3.6 y 3.7 muestran los resultados experimentales obtenidos, donde las diferencias entre los valores experimentales y el valor ideal se representan en términos porcentuales. No se detectan cambios en las distancias correspondientes a la estructura cúbica del Co (las variaciones son  $< 0.2\%$ ). Este resultado indica que el crecimiento de estos agregados de Co es independiente de los cambios producidos en la matriz cúbica FeCo. Esto es cierto para todas las condiciones de crecimiento. También se observa que la desviación entre el modelo y el experimento indica que la estructura de FeCo se encuentra distorsionada. En algunos casos esta distorsión es mayor del  $4\%$  y puede ser producida por tensiones en la estructura durante el crecimiento de la película delgada o por la aparición de agregados de Co.

### 3.2.6 Relación entre la estructura y las propiedades magnéticas de las películas delgadas.

A la vista de los resultados obtenidos mediante EXAFS se puede concluir que los cambios observados en las propiedades magnéticas de las películas delgadas de FeCo son debidos a las diferentes tensiones generadas durante el crecimiento en función de las condiciones de crecimiento. En la figura 3.16 se representa, en el eje  $x$ , el campo coercitivo medido a lo largo del eje fácil de las muestras que presentan mayores diferencias magnéticas. En el eje  $y$  se representan las distintas distancias ideales entre vecinos próximos de las estructuras presentes que han sido observadas para la estructura bcc del FeCo y agregados de Co metálico fcc. Los desplazamientos respecto a estas distancias obtenidos de los datos experimentales se representan en términos porcentuales con columnas positivas para dilataciones y negativas para contracciones.

En la figura 3.16 se observa una correlación entre los valores del campo coercitivo y las desviaciones en los enlaces correspondientes a la estructura del FeCo. Las menores desviaciones entre la estructura ideal y los resultados experimentales (menores distorsiones de la red) corresponden a las muestras crecidas por PDC, tanto a potencias bajas (20 W) como a altas (80 W). No sólo presentan una baja desviación de las distancias radiales respecto de las ideales, sino que algunas de estas distancias se encuentran reducidas, lo que significa que a lo largo de algunos ejes la contracción de la celda unidad compensa parcialmente la dilatación en otras direcciones. Dicho de otro modo, estas dos muestras poseen mejor calidad cristalográfica que las crecidas por DC. Estas muestras crecidas con fuente PDC presentan además un campo coercitivo menor. Para la muestra 20W-PDC,



**Figura 3.16.** Desplazamientos respecto a las distancias radiales modelo obtenidos de datos experimentales de EXAFS. Éstos valores se representan en términos porcentuales mediante columnas. En el eje  $x$  se muestra el campo coercitivo medido a lo largo del eje fácil para las cuatro muestras que presentan mayores diferencias en sus propiedades magnéticas. En el eje  $y$  se representan las distintas distancias ideales entre vecinos próximos de las estructuras presentes en la película delgada: agregados de Co cúbicos (distancias de enlace denominadas por letras griegas) y la estructura bcc del FeCo.

el campo coercitivo en el eje fácil es de 46 Oe y para una potencia de 80 W el campo coercitivo en el eje fácil es de 37 Oe.

Los cambios más marcados se encuentran en la muestra 80W-DC. Esta muestra es la única que presenta una distorsión siempre positiva respecto al modelo ideal, es decir, dilataciones de la red en todas las direcciones. Por lo tanto, bajo estas condiciones de crecimiento, la matriz de FeCo presenta mayores tensiones. Esta observación se puede relacionar con los valores de campo coercitivo. Para esta muestra el valor de  $H_c$  es más del doble que para el resto de las muestras (127 Oe). La película 20W-DC presenta un

comportamiento magnético intermedio ( $H_c = 56$  Oe). Esta película presenta dilataciones en la distancia  $r_{AC}$  de  $+3.7\%$ , pero también presenta contracciones  $-1.3\%$  en  $r_{AB}$  que equilibran la estructura.

De la figura 3.16, se puede concluir que, para un mismo tipo de fuente (ya sea PDC o DC), aumentar el valor de la potencia conlleva cambios en las distancias atómicas de la matriz cúbica de FeCo. Por otro lado, para un mismo valor de potencia de crecimiento, la fuente PDC produce muestras con menor distorsión y mejor calidad estructural. Las películas delgadas con bajo campo coercitivo corresponden a las muestras con mejor calidad cristalina. La mejor calidad cristalina se obtiene con la fuente de potencia pulsada PDC para baja presión y bajo flujo de Ar.

Dado que los cambios magnéticos asociados no se deben a una diferencia en la composición química sino a cambios estructurales, el uso de un tipo de fuente u otro permite la modificación “a la carta” de las propiedades magnéticas (en particular del  $H_c$ ) sin la necesidad de modificar la composición química. Esta propiedad podría ser útil a la hora de fabricar nanoestructuras magnéticas.

### 3.3 Conclusiones.

En este capítulo se han estudiado las propiedades magnéticas de películas delgadas de FeCo crecidas mediante pulverización catódica por magnetron y se ha analizado la influencia del tipo de fuente (DC o PDC), el valor de la potencia aplicada (20 W - 40 W - 80 W), la presión de Ar y el flujo de entrada de Ar ( 5 mTorr y 2 sccm - 40 mTorr y 11 sccm) en las propiedades magnéticas. Se ha examinado el origen de los cambios magnéticos observados mediante una caracterización morfológica, estructural y química a escala atómica.

- En condiciones de alta presión de Ar y alto flujo de entrada las muestras crecidas no presentan una dirección preferente de imanación (son isotropas). Los valores de campo coercitivo que presentan las películas delgadas son entre un factor dos y un orden de magnitud mayores que las crecidas con baja presión y flujo de Ar.
- En condiciones de alta presión de Ar y alto flujo de entrada el tipo de fuente no produce cambios en las propiedades magnéticas de las películas delgadas. Sin embargo, el valor de potencia aplicado sí afecta a dichas propiedades. A mayor potencia, mayor campo coercitivo presenta la película delgada. Esta dependencia es menor que en el caso de baja presión y bajo flujo de Ar.
- No se han observado cambios significativos en el estudio morfológico y estructural realizado de las películas delgadas crecidas en condiciones de alta presión de Ar y alto flujo de entrada de este gas. Cambios en el tipo de fuente o con el valor de la potencia no producen cambios significativos en la rugosidad, composición o estructura cristalina de la película.
- En condiciones de baja presión de Ar y bajo flujo de entrada las muestras crecidas presentan una dirección preferente de imanación. Esta anisotropía varía en cada muestra en función del tipo de fuente y de la potencia usada. La fuente PDC favorece el crecimiento de películas delgadas con menor campo coercitivo para una potencia fija, siendo este efecto mayor cuando la potencia utilizada es de 80 W.
- En condiciones de baja presión de Ar y bajo flujo de entrada en las muestras crecidas por DC, a mayor potencia de crecimiento, mayor valor del campo coercitivo. Esta relación entre potencia y campo coercitivo es menos significativa en las muestras

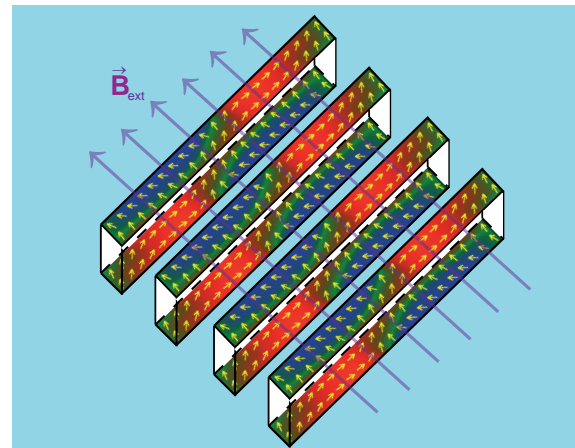
crecidas por PDC. El tiempo de descarga que tiene lugar al crecer con PDC favorece esta homogeneidad en los valores del campo coercitivo.

- El análisis de la composición química y la rugosidad descarta que exista relación entre estas propiedades y los cambios en el campo coercitivo con los parámetros de crecimiento.
- Las variaciones en el campo coercitivo de las películas de FeCo están asociadas con la estructura cristalina de la red. La estructura bcc-FeCo sufre contracciones y dilataciones en la estructura, mientras que los agregados presentes de fcc-Co permanecen inalterables. El balance entre expansión y contracción de la red en las películas crecidas por PDC producen bajos valores de campo coercitivo. Por el contrario, las muestras crecidas por DC poseen mayores tensiones en la red cristalina, aumentando el valor del campo coercitivo.
- Tras el estudio de este capítulo, hemos demostrado la capacidad de controlar las propiedades magnéticas de las películas delgadas eligiendo de manera adecuada el tipo de fuente y la atmósfera de Ar utilizada para su crecimiento. Así, es posible crecer películas delgadas de FeCo de forma controlada, de manera que se obtengan diferentes valores de los campos coercitivos de las muestras crecidas con diferente presión de Ar y tipo de fuente. Esta propiedad podría ser útil a la hora de fabricar nanoestructuras magnéticas.

## Capítulo 4

# Series ordenadas en 2-D de nanocintas bicapa de FeCo.

*En este capítulo se presenta el estudio del acoplamiento magnetostático de series ordenadas en dos dimensiones de nanocintas de FeCo con estructura bicapa. Este análisis se ha llevado a cabo mediante simulaciones micromagnéticas y medidas magnéticas experimentales de efecto Kerr magneto-óptico sobre muestras litografiadas por haz de electrones y crecidas mediante pulverización catódica por magnetron. Los resultados muestran una fuerte dependencia del acoplamiento magnético con la distancia entre motivos. Esta dependencia hace que estas estructuras puedan ser útiles como sensores magnéticos y/o dispositivos con potenciales aplicaciones en el campo biológico y de resonancia magnética nuclear.*



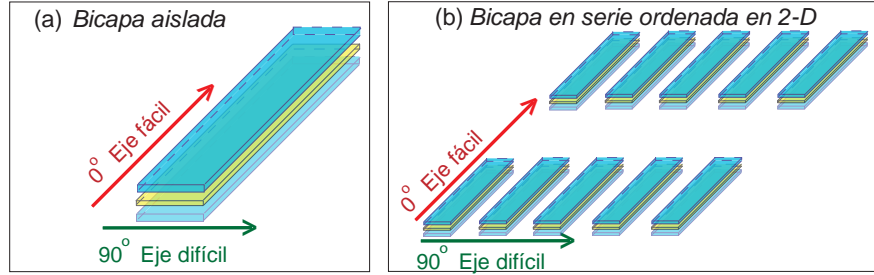
En este capítulo se estudia la firma magnética de series ordenadas en 2-D de nanocintas en función de la geometría de los elementos que la forman y el espaciado entre ellas. El trabajo se centra principalmente en estructuras con dos capas magnéticas separadas por una capa no-magnética y en la interacción dipolar presente. Estas interacciones se estudian mediante simulaciones micromagnéticas utilizando un simulador que usa condiciones de contorno periódicas en sus cálculos. Los resultados obtenidos se comparan con medidas magneto-ópticas basadas en el efecto Kerr. Las medidas experimentales han sido realizadas en series 2-D ordenadas de nanocintas de FeCo estructuradas en forma de bicapa magnética con una relación de aspecto entre longitud y anchura de 10:1. Estas muestras han sido fabricadas mediante pulverización catódica por magnetron y litografía electrónica. Modificando el espaciado entre las nanoestructuras, la relación de aspecto de las nanocintas y el espesor de la capa magnética se pueden controlar los campos de saturación y de inversión de la imanación de estas series ordenadas.

La aleación con la que se ha trabajado ha sido Fe<sub>50-70</sub>Co<sub>50-30</sub>. Esta aleación entre el hierro y el cobalto presenta uno de los más altos valores de imanación se saturación ( $M_s = 2.4$  T) dotándola de una buena respuesta al campo magnético externo. Asimismo, como se explicó en el capítulo anterior, mediante la elección adecuada de los parámetros de crecimiento por pulverización catódica por magnetron es posible modificar de forma controlada el valor de la anisotropía magnética.<sup>135</sup>

Este capítulo está enfocado en el estudio de nanocintas bicapa mediante simulaciones micromagnéticas y medidas experimentales. Con el objetivo de completar este estudio, en el Apéndice A se presenta un análisis para el caso de una nanocinta formada por una única capa magnética, tanto en un sistema aislado como en una serie ordenada en 2-D.

## 4.1 Simulaciones micromagnéticas de una nanocinta bicapa aislada.

La fabricación de dispositivos magnéticos de tamaño nanométrico es compleja. No sólo a causa de su reducido tamaño, que requiere una tecnología complicada y específica, sino debido al tiempo necesario para producir las muestras requeridas. Este hecho es el responsable del coste elevado en el desarrollo de tales dispositivos. La simulación micromagnética es una herramienta muy útil para entender el comportamiento de la imanación a través de cambios en los parámetros que definen el dispositivo. Con ella se reduce el tiempo dedicado al desarrollo del diseño y por extensión se disminuyen los costes relacionados con la producción del dispositivo nanométrico. En el caso particular de la fabricación de etiquetas, así como otros dispositivos magnéticos basados en series



**Figura 4.1.** Figura en la que se representan las dos situaciones estudiadas en este capítulo. Estructura tipo bicapa (a) aislada y (b) dentro de una serie ordenada en 2-D.

ordenadas de nanoestructuras, es fundamental el entendimiento no sólo del sistema complejo sino también el funcionamiento de cada elemento individual que lo forma. Por ello, los conocimientos adquiridos en el análisis de una sola estructura se pueden utilizar para mejorar la fabricación de series ordenadas en 2-D y para controlar sus propiedades magnéticas.

Esta sección comenzará por el análisis del comportamiento magnético de la nanoestructura elemental: una única nanocinta aislada. El principal objetivo es encontrar los estados estables y los mecanismos de inversión de la imanación presentes en dicha estructura. En este capítulo se analiza el sistema formado por dos capas magnéticas separadas por una capa no-magnética (nanocinta bicapa) (figura 4.1) mientras que en el Apéndice A se estudia la nanocinta constituida por una única capa magnética (nanocinta monocapa) (figura A.1).

En estas nanocintas bicapa la longitud ( $l$ ) y la anchura ( $w$ ) son constantes en todo el estudio ( $1000 \text{ nm} \times 100 \text{ nm}$ ), mientras que los espesores de las dos capas magnéticas ( $t_1$  y  $t_2$ ) y el espesor de la capa no magnética que sirve de separador ( $d$ ) varían, aunque estos tres espesores permanecen constantes en esta primera parte del estudio ( $t_1 = t_2 = 20 \text{ nm}$  y  $d = 10 \text{ nm}$ ). El espesor de la capa no magnética está escogido de manera que no exista interacción de canje entre las capas magnéticas y solo esté presente la interacción magnetostática como interacción dominante entre ambas. Existe acoplamiento de canje entre dos capas magnéticas separadas por una no magnética cuando la intercapa no magnética es de pequeño espesor. Además, el acoplamiento de canje es oscilante ya que



dependiendo del espesor el acoplo es de tipo antiferromagnético o ferromagnético.<sup>136</sup> En el caso de que exista acoplamiento de canje y en ausencia de campo aplicado, las dos capas magnéticas están siempre o bien paralelas o bien antiparalelas. Con la geometría utilizada (10:1) y el acoplamiento magnetostático se puede tener una nanoestructura en la que las dos configuraciones son estables.

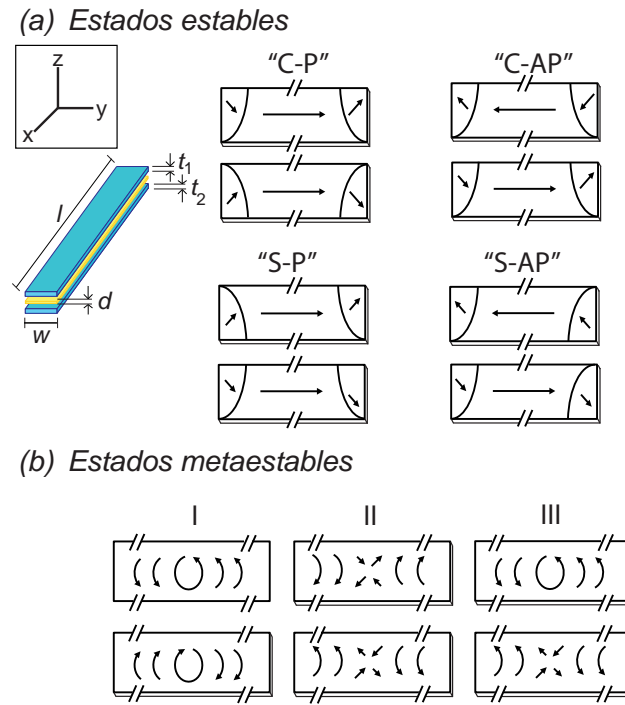
#### 4.1.1 Estados fundamentales.

En el Apéndice A se muestran las seis configuraciones estables para la nanocinta monocapa. Estos estados se denominan *Landau* “L”, *Diamante* “D”, “C”, “S” y *Flor* “F”. El estudio de los estados de mínima energía para esta estructura magnética tipo bicapa revela que las configuraciones “C” y “S” son las más estables. El acoplo magnético entre las dos capas magnéticas que forman la nanocinta puede realizarse con la imanación de forma paralela (“C-P”, “S-P”) o de forma anti-paralela (“C-AP”, “S-AP”) (figura 4.2(a)). Las simulaciones realizadas no muestran la estructura “F” como una configuración estable, incluso para la configuración anti-paralela, a diferencia de lo que ocurre en el caso de una nanocinta formada por una única capa magnética. En esta estructura bicapa en configuración paralela (“C-P”, “S-P”), la imanación tiene la mayor parte de su componente en una única dirección, salvo en los extremos de la cinta.

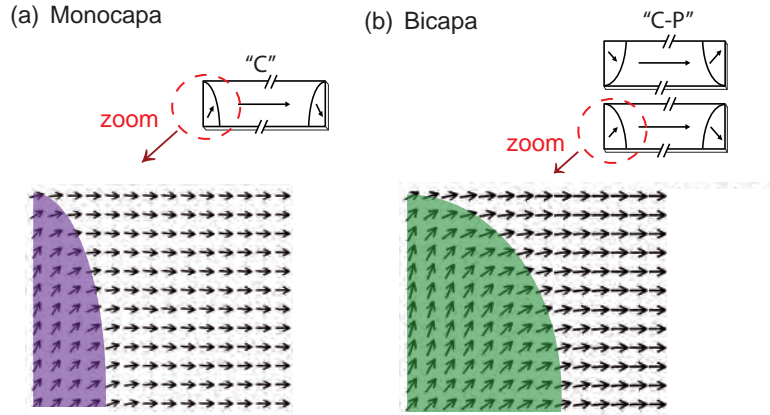
El área con imanación fuera del eje fácil es aproximadamente el doble, para el caso de las capas que forman las bicapas, respecto al caso en la capa única que define la monocapa (figura 4.3). Esto se debe a que en el caso de la bicapa, la interacción entre ambas capas magnéticas provoca que la imanación en los bordes de cada capa aumente la superficie en la que la imanación está fuera del eje fácil. Estas regiones con al imanación fuera del eje fácil son las responsables de incrementar en cada capa un 27 % la energía del sistema en comparación con la estructura monocapa.

#### 4.1.2 Estados meta-estables.

Se han obtenido estados metaestables que corresponden a combinaciones de vórtices y anti-vórtices que tienden a estar acoplados en la misma posición en cada una de las dos capas magnéticas (figura 4.2(b)). En este caso, el acoplamiento entre capas magnéticas da lugar a tres tipos de configuraciones: vórtices con quiralidad opuesta (I), anti-vórtices con imanación anti-paralela (II) y una combinación de un vórtice y un anti-vórtice (III).



**Figura 4.2.** Orientación de la imanación de forma esquemática en una nanocinta constituida por dos capas magnéticas de FeCo separadas por una capa no magnética. (a) Configuración de los estados de mínima energía y (b) los estados metaestables posibles en este sistema.



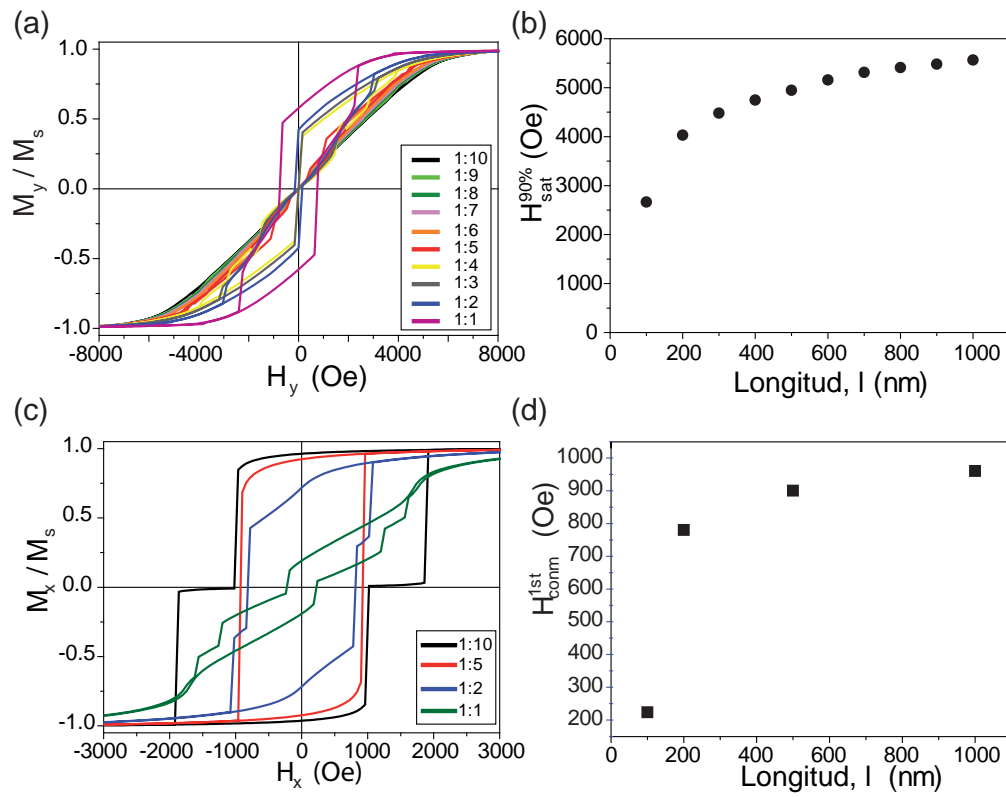
**Figura 4.3.** Distribución de la imanación en los bordes de la nanocinta formada por (a) una única capa magnética y (b) por dos capas. La zona sombreada representa el área que presenta una imanación no alineada con el eje largo de la nanoestructura.

#### 4.1.3 Procesos de imanación.

Las simulaciones micromagnéticas realizadas muestran que las paredes de dominio presentes en los procesos de inversión de la imanación son de tipo vórtice (V) y transversales (T) (figura A.2(c)) al igual que para el caso de la monocapa.

Estos mecanismos de inversión de la imanación se muestran fuertemente dependientes de la relación de aspecto entre longitud y anchura de la estructura, tal y cómo sucede en el caso de la monocapa (véase Apéndice A). En la figura 4.4, los paneles (a) y (c) muestran los ciclos de histéresis generados por las simulaciones micromagnéticas para nanocintas aisladas formadas por dos capas magnéticas con distintas relación de aspecto así como la dependencia de los campos de saturación y de conmutación en función de la longitud de la nanocinta. En esta figura, la relación de aspecto varía entre 1:1 a 10:1, permaneciendo fija la anchura ( $w$ ) en 100 nm. La desviación de  $0.57^\circ$  respecto al eje  $x$  e  $y$  que introducimos de forma voluntaria en los parámetros iniciales de la simulación, explicada en el Capítulo 2, produce una ruptura de la simetría inicial e impone un sentido de giro de la imanación.

En la figura 4.4, los paneles (b) y (d) muestran la relación del campo de saturación y conmutación, en función de la relación de aspecto. Se observa cómo estas dos propiedades magnéticas de la nanocinta están fuertemente relacionadas con la relación entre la anchura y la longitud de la estructura. Al aplicar el campo magnético en la dirección de difícil imanación se necesita mayor campo magnético para saturar la estructura a medida que la



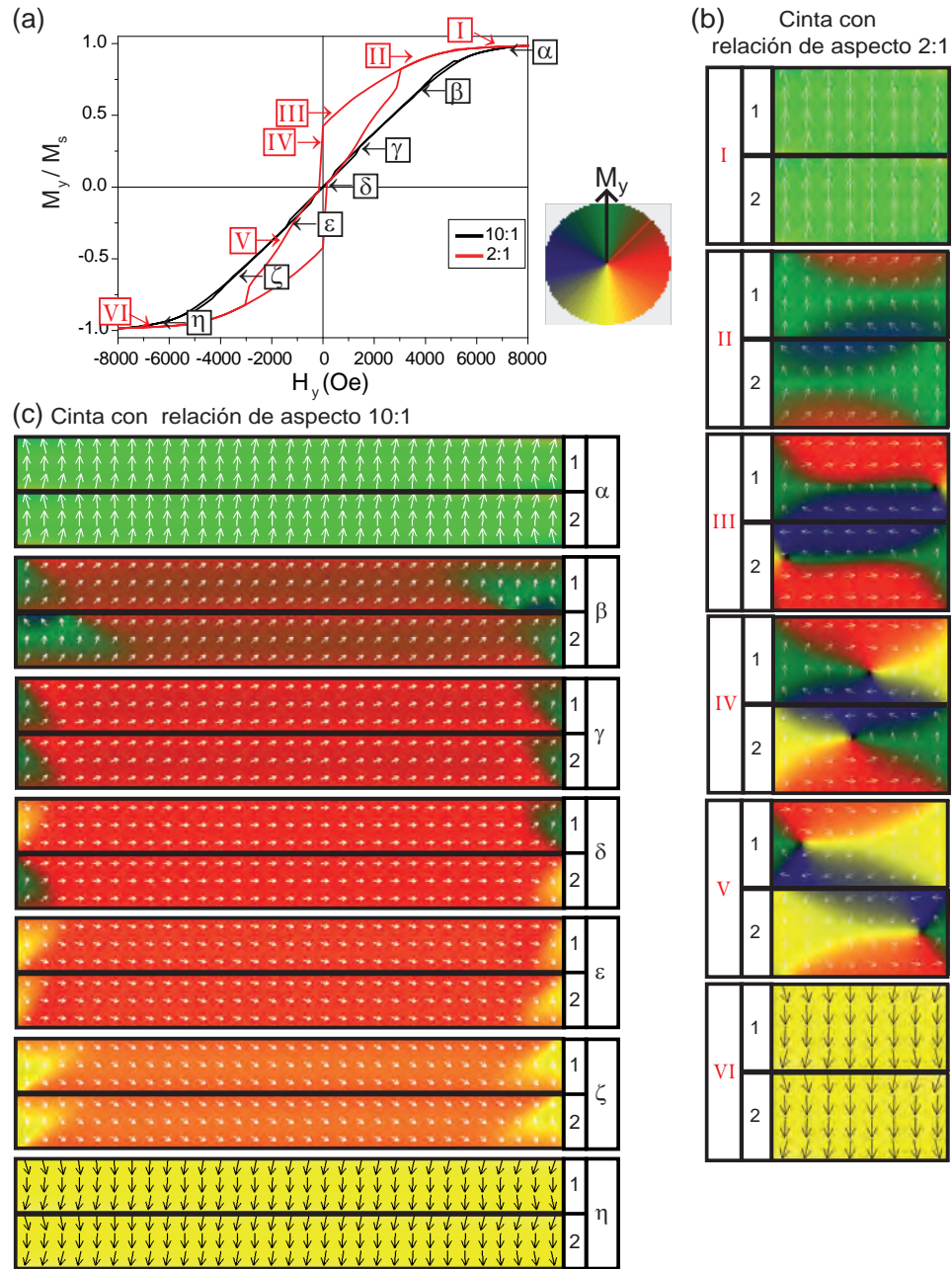
**Figura 4.4.** (a) Ciclos de histéresis resultantes de aplicar el campo magnético externo en la dirección del (a) eje difícil y (c) eje fácil para nanocintas de tipo bicapa con relación de aspecto que varía desde 1:1 a 10:1. (b) Influencia de la longitud de la nanocinta en el valor del campo magnético de saturación. (d) Relación entre la longitud de la nanocinta y el campo necesario para invertir la imanación.

longitud aumenta, necesitando casi el doble de campo magnético para saturar la estructura de relación de aspecto 10:1 respecto de la 1:1. Al aplicar el campo magnético en la dirección del eje fácil se observa cómo el campo de conmutación también se incrementa al aumentar la relación de aspecto. En este caso se necesita un campo cinco veces mayor para invertir la imanación en la nanocinta 10:1 respecto a la estructura cuadrada (1:1).

En la figura 4.5(a) se observa cómo la forma de los ciclos de histéresis varía al aumentar la longitud de la nanocinta. Esto implica que los mecanismos de inversión de la imanación varían al aplicar el campo en la dirección del eje difícil. En primer lugar, se estudian los mecanismos de inversión de la imanación en las dos situaciones extremas: la nanocinta con relación de aspecto 2:1 y la nanocinta con relación de aspecto 10:1. En la figura 4.5 se muestra la distribución de la imanación en cada una de las capas que forma la nanocinta. Se ha denominado la capa 1 a la capa superior, mientras que la capa inferior recibe el nombre de capa 2. El panel (a) muestra los ciclos de histéresis para las dos estructuras estudiadas. Se ha marcado en números romanos y en letras griegas las zonas en las que se ha representado el diagrama con la distribución de la imanación.

La figura 4.5(b) ilustra la evolución de la imanación cuando la relación de aspecto es pequeña (2:1). La paleta de colores mostrada en esta figura representa la imanación a lo largo del plano. En todo este trabajo los colores para referirnos a las direcciones  $x$  e  $y$  serán los mismos. La inversión de la imanación se lleva a cabo a través de la nucleación de un vórtice en los bordes de las capas que forman la cinta. En estos extremos de la cinta la imanación no es paralela al eje largo. Al reducir el campo magnético aplicado en esa dirección, el vórtice formado se desplaza hacia el centro de la cinta, pasando por el centro cuando el campo aplicado es cero y desplazándose hacia el otro extremo a medida que el campo magnético externo aumenta en el otro sentido hasta aniquilarse en el extremo opuesto. Este comportamiento también se ha observado en cintas con valores más grandes de  $w$ .<sup>137</sup>

Sin embargo, cuando la relación de aspecto es de 10:1 el mecanismo de inversión de la imanación cambia. En la figura 4.5(a) se puede ver la forma del ciclo de histéresis generado en la simulación para esta relación de aspecto. Esta forma del ciclo está relacionada con rotaciones cuasi-coherentes de la imanación. La distribución de la imanación a lo largo del ciclo también lo demuestra, como se puede ver en la figura 4.5(c). La presencia de pequeños saltos a bajo campo magnético aplicado en el ciclo de histéresis corresponden a cambios de la imanación que ocurren en los bordes de la nanoestructura. La capa magnética pasa de un estado “C” a un estado de “S”. Las simulaciones muestran que para una relación de aspecto 5:1 se produce la transición entre inversiones a través de vórtices y rotación



**Figura 4.5.** (a) Ciclos de histéresis de las estructuras con relación de aspecto 2:1 y 10:1 al aplicar el campo magnético en la dirección del eje difícil. A lo largo del ciclo aparecen etiquetadas las zonas a las que hacen referencia las distribuciones de la imanación de los paneles anteriores: con números romanos para la relación de aspecto 2:1 y con letras griegas para la relación 10:1. Distribución de la imanación en cada una de las capas que forman la nanocinta con relación de aspecto (b) 2:1 y (c) 10:1. Se muestra de forma secuencial la inversión de la imanación. La paleta de colores mostrada en esta figura representa la imanación a lo largo del plano.

cuasi-coherentes. Se observa, por tanto, que los mecanismos de inversión de la imanación dependen fuertemente de la relación de aspecto.

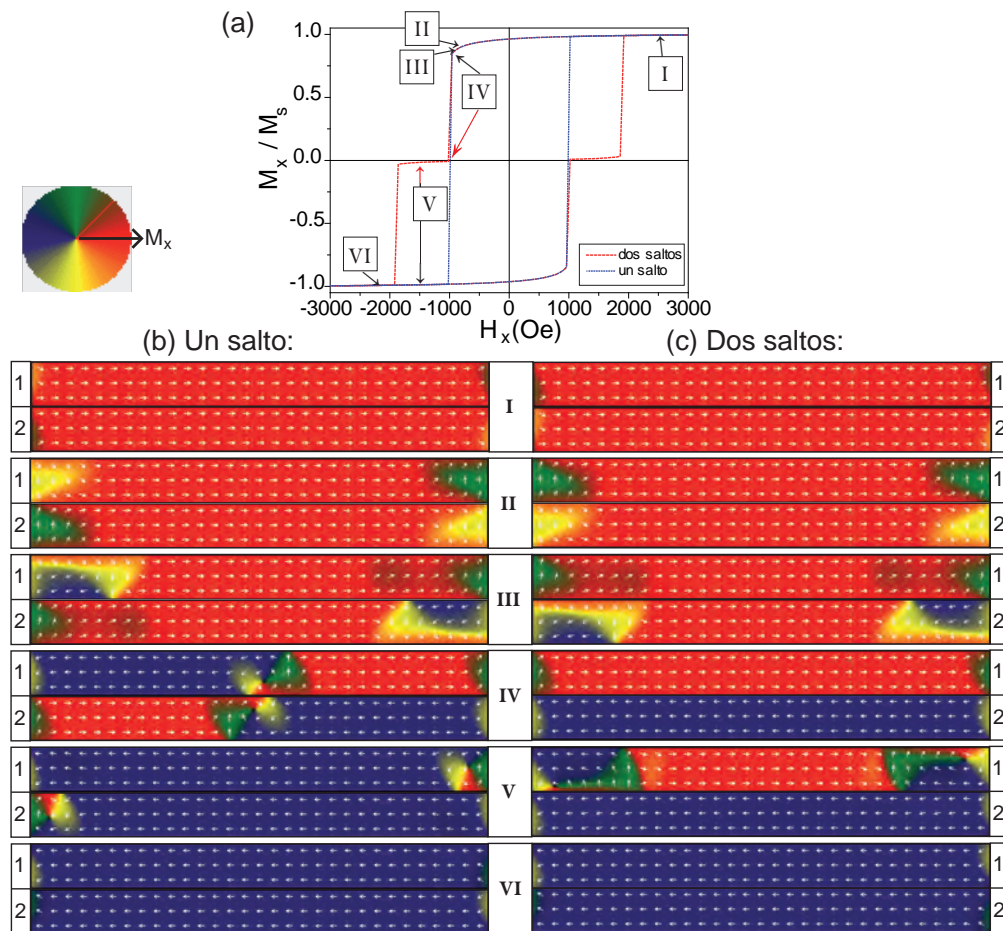
A lo largo del eje de fácil imanación, la relación de aspecto no es un factor influyente en los mecanismos de inversión de la imanación. Desde la relación de aspecto 2:1 a 10:1, la inversión de la imanación se lleva a cabo a través de la nucleación de un vórtice y su propagación posterior. La relación de aspecto que tengan estas estructuras sólo condiciona el campo en el cual se produce la conmutación de la imanación y la aniquilación de los vórtices.

#### 4.1.4 Probabilidad de producir la inversión de la imanación en uno o en dos saltos

Al realizar simulaciones micromagnéticas sobre la estructura aislada formada por dos capas magnéticas idénticas se observó cómo la inversión de la imanación, al aplicar el campo magnético en la dirección del eje fácil, en ocasiones se producía mediante un salto simultáneo de las dos capas, mientras que en otras ocasiones la inversión de la imanación se llevaba a cabo a través de la conmutación secuencial de ambas capas. En particular, de 30 simulaciones realizadas de esta situación, 16 de estos sucesos han llevado consigo la inversión de la imanación mediante un único salto, por lo que se concluye que ambos procesos son igual de probables.

La causa por la que se obtiene un mecanismo de inversión de la imanación u otro se muestra en la figura 4.6. En esta figura se observa cómo la configuración de los bordes de cada capa en saturación (estado I), determina el mecanismo de inversión de la imanación. Si las dos capas poseen un estado “C-AP”, panel (b), la conmutación de la imanación en la estructura se realiza mediante un único salto. Si por el contrario el estado inicial, al saturar la estructura es un estado “S-AP”, panel (c), la inversión de la imanación se realiza mediante dos saltos.

Pero que se produzca uno u otro suceso debe ser independiente del estado inicial, ya que para nanocintas con relación de aspecto 10:1 no hay interacción entre los dos extremos de cada capa magnética, por lo que el análisis debe realizarse observando cada borde de la estructura de forma individual. En el estado II, donde la imanación en los extremos claramente está fuera del eje largo de la cinta, se observan dos tipos de imanación diferente: espines orientados en dirección perpendicular al eje largo y sentido positivo (zona verde según la escala de colores usada) y sentido negativo (zona amarilla). Aquellos extremos que presentan la imanación en color amarillo invierten su imanación antes que los que tiene



**Figura 4.6.** (a) Ciclos de histéresis correspondientes a dos nanocintas tipo bicapa, definidas con los mismos parámetros y que se diferencian sólo en el modo de invertirse la imanación. Distribución de la imanación en una nanocinta formada por dos capas magnéticas (capa 1 y capa 2) con una relación de aspecto 10:1 en la que la inversión de a imanación tiene lugar en un único salto (b) o en dos (c).



una imanación en sentido opuesto. Este hecho se observa en el estado III de la figura 4.6, en esta zona los bordes con imanación previa amarilla ya tienen áreas con la imanación completamente invertida (zona azul), mientras que aquellos bordes con la imanación en color verde no presentan zonas con la imanación invertida. La desviación de  $0.57^\circ$  respecto al eje largo de la cinta que se introduce de forma voluntaria en los parámetros iniciales produce una ruptura de la simetría inicial e impone un sentido de giro de la imanación. Este es el motivo por el cual los bordes de las capas con imanación inicial perpendicular al eje largo y sentido negativo (zona señalada en amarillo) invierten antes la imanación. Para los espines orientados en el mismo sentido que la desviación inicial el giro resulta más favorable que para aquellos que poseen una orientación inicial opuesta. Por tanto, en el estado I, con ambas capas en saturación, se define el proceso de inversión de la imanación. Si en una capa los dos extremos de la estructura se orientan en el mismo sentido que la desviación de  $0.57^\circ$ , esa capa invertirá la imanación antes que la otra. No puede suceder que la nanocinta tengan todos sus bordes con la orientación inicial, ya que existe interacción entre las capas que la forman, esto hace que siempre la orientación de la imanación entre dos capas deba ser opuesta en cada extremo de la nanocinta. Este hecho disminuye la energía del sistema haciéndolo más estable.

#### 4.1.5 Influencia de la anisotropía cristalina, $K$

En este apartado se estudiarán diversos factores que influyen en las propiedades magnéticas de las nanocintas formadas por dos capas magnéticas. Su estudio nos permitirá controlar los campos de conmutación (si aplicamos el campo magnético externo a lo largo del eje de fácil imanación) o los campos de saturación (si aplicamos el campo en la dirección perpendicular).

Para ver la influencia que tiene la anisotropía ( $K$ ) en la estructura tipo bicapa se comparan dos nanocintas. Están aisladas, con una relación de aspecto 10:1, formada por dos capas magnéticas del mismo espesor ( $t_1 = t_2 = 20$  nm) y con un separador no magnético de espesor constante ( $d = 10$  nm). Una de las nanocintas está formada por dos capas magnéticas sin anisotropía ( $K_0 = 0$ ). La otra nanocinta está formada por dos capas magnéticas con anisotropía cristalina diferente en cada capa ( $K_1 = 1.110$  erg/cc y  $K_2 = 6.710$  erg/cc). Ambos valores de anisotropía corresponden a muestras obtenidas experimentalmente en el capítulo anterior.

La figura 4.7(a) muestra las diferencias existentes en los ciclos de histéresis para ambas nanoestructuras cuando el campo magnético se aplica a lo largo del eje fácil (eje  $x$ ).

La ruptura de la simetría entre las dos capas magnéticas a través de introducción de dos anisotropías distintas conlleva un cambio en los procesos de inversión de imanación de la nanocinta. En el panel (c) se muestra la distribución de la imanación en las dos nanocintas para un determinado campo magnético aplicado, definido como instante I. En la situación que ilustra el panel se observa cómo el valor de las capas magnéticas con diferente anisotropía da lugar a que el proceso de inversión de la imanación de la nanocinta se produzca mediante dos saltos, uno para cada capa.

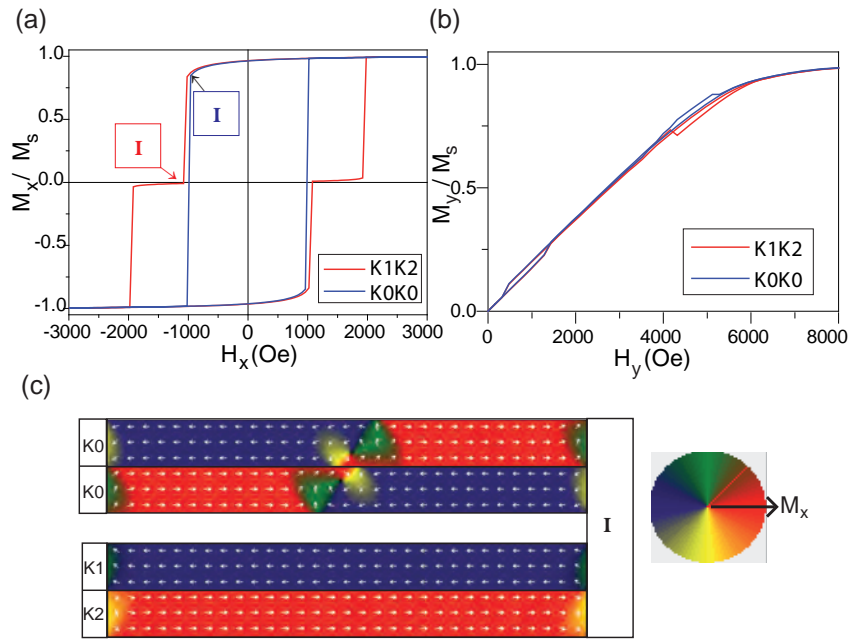
Las simulaciones realizadas con diferentes anisotropías muestran que valores tan pequeños como 20 erg/cc son suficientes para romper la simetría. En esta nanoestructura, la conmutación de la imanación tiene lugar en dos pasos, cada uno propio de cada capa magnética. La capa magnética con anisotropía  $K_1$  conmuta para un campo magnético aplicado menor que el aplicado para la conmutación de la capa magnética con anisotropía  $K_2$ . Por tanto, controlando la anisotropía de cada capa magnética se puede controlar el campo de conmutación de la nanocinta y el modo en el que tiene lugar esa inversión. Esto produce un escenario interesante, en el que para un campo aplicado  $B_i$ , definido como  $B_1 < B_i < B_2$  se tiene una capa magnética con la imanación invertida respecto de la otra, reduciendo la remanencia del sistema. Por lo tanto, nuestros cálculos demuestran que el crecimiento de dos capas con una anisotropía diferente favorece la existencia dos campos de conmutación bien definidos. Esta característica de la nanocinta es interesante para la fabricación de etiquetas magnéticas.

Por último, si el campo magnético se aplica a lo largo del eje de difícil imanación, figura 4.7(b), no hay diferencias significativas entre una nanocinta con las dos capas con anisotropía igual o diferente, por tanto, no hay una dependencia significativa con la anisotropía.

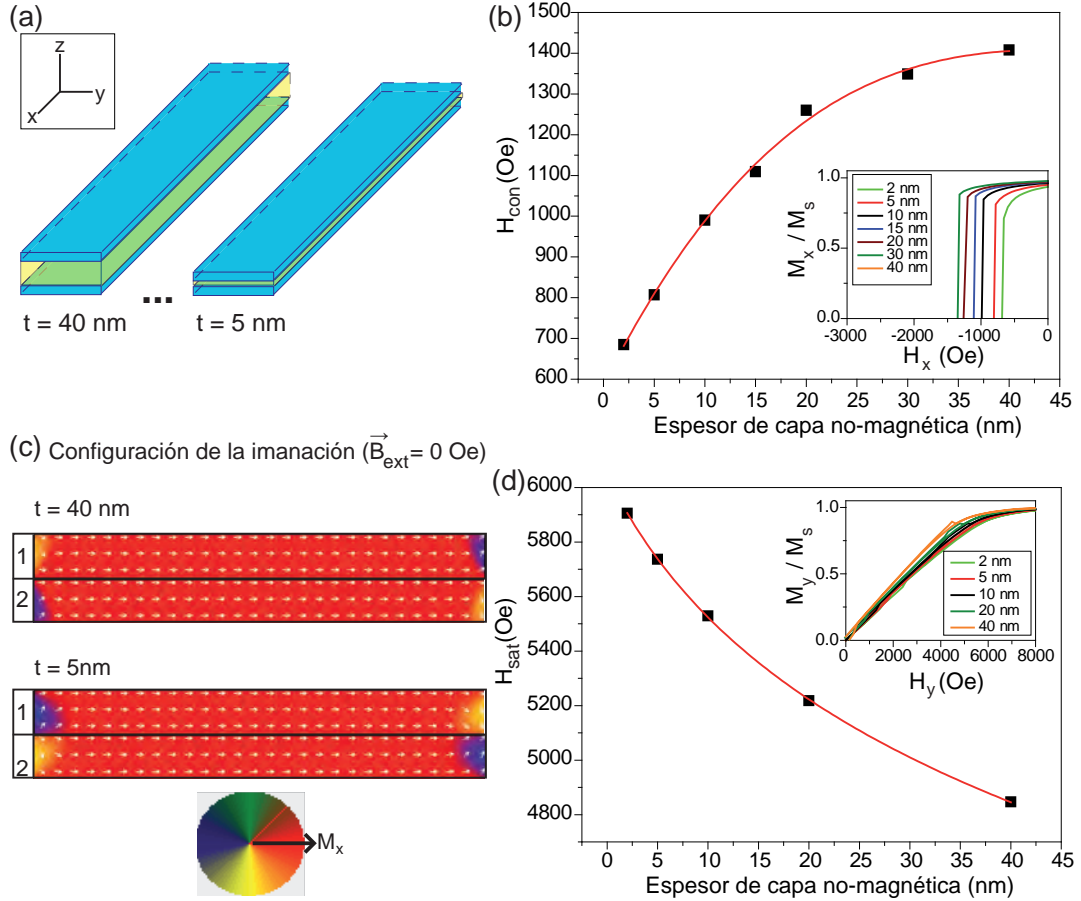
#### 4.1.6 Influencia del espesor de la capa no magnética.

En este apartado se muestra de qué forma la variación del espesor de la capa no-magnética cambia la respuesta magnética de la nanoestructura. Este espesor es fácilmente modificable experimentalmente en la etapa de crecimiento.

Las dimensiones de la nanocinta estudiada son las siguientes:  $l = 1000$  nm,  $w = 100$  nm, los espesores de las capas magnéticas permanecen constantes ( $t_1 = t_2 = 20$  nm) y se varía el espesor de la capa no-magnética,  $d$ , entre 2 nm hasta los 40 nm (figura 4.8(a)). Las dos capas magnéticas poseen las mismas propiedades magnéticas y se considera, para simplificar el sistema, que no poseen anisotropía ( $K_0 = 0$ ).



**Figura 4.7.** Comparación de dos nanocintas tipo bicapa. En una de las nanocintas no se define una anisotropía en ninguna de sus capas magnéticas ( $K_0K_0$ ), mientras que en la otra nanocinta, cada capa magnética posee anisotropía no nula y de diferente valor,  $K_1K_2$ . (a) Respuesta de la imanación al aplicar el campo magnético en la dirección del eje fácil. Se señala el instante denominado I en cada uno de los ciclos de histéresis. (b) Primer cuadrante del ciclo de histéresis resultante de aplicar el campo magnético en la dirección de difícil imanación en las dos nanoestructuras. (c) Distribución de la imanación en las capas magnéticas que forman cada una de las nanocintas en el instante I.

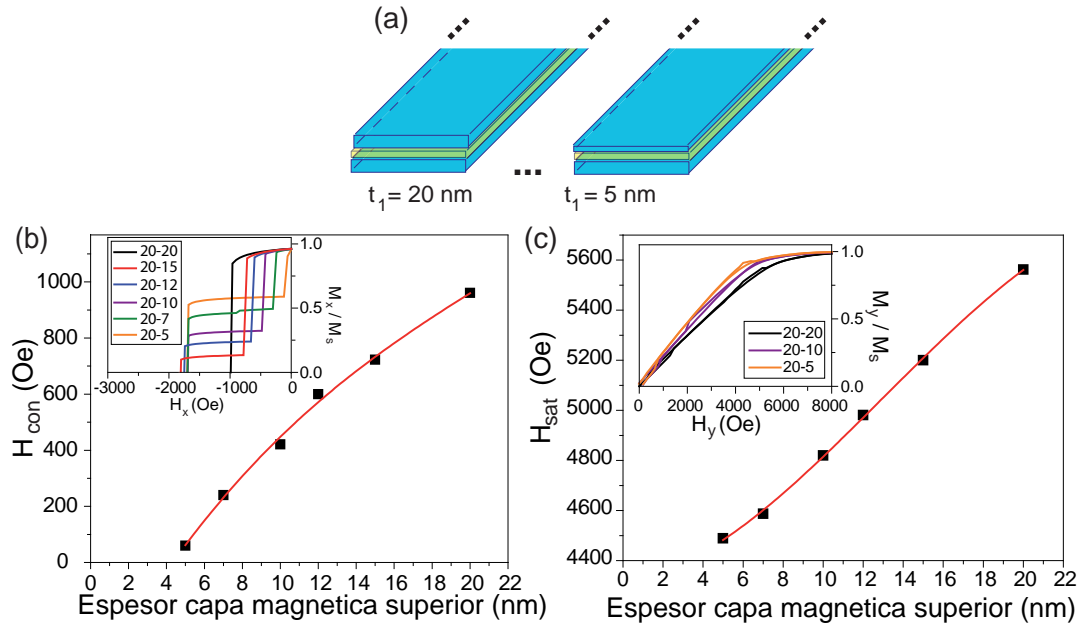


**Figura 4.8.** (a) Ilustración de los casos extremos estudiados variando el espesor de la capa no-magnética ( $t$  varía desde 5 nm a 40 nm). (b) Relación entre el espesor de la capa no-magnética y el campo para el cual se produce la inversión de la imanación al aplicar el campo magnético externo en la dirección de fácil imanación. La gráfica insertada en este panel muestra el primer cuadrante correspondiente a los ciclos de histéresis de todas las nanocintas. (c) Distribución de la imanación cuando el campo externo aplicado es cero en las capa magnéticas que forman dos nanocintas, una con  $t = 5 \text{ nm}$  y la otra con  $t = 40 \text{ nm}$ . La capa 1 corresponde a la capa de arriba y la capa 2 representa la capa de abajo. (d) Relación entre el espesor de la capa no-magnética y el campo para el cual se produce la inversión de la imanación al aplicar el campo magnético externo en el eje difícil. La gráfica insertada en este panel muestra el primer cuadrante correspondiente a los ciclos de histéresis de las nanocintas.

La gráfica insertada en la figura 4.8(b) muestra el primer cuadrante de los ciclos de histéresis de nanocintas aisladas resultantes de aplicar un campo magnético externo a lo largo del eje  $x$ . En esta figura se observa cómo variando el parámetro  $d$  se puede modificar el campo magnético de conmutación para una nanocinta aislada. La reducción del espesor de la capa no-magnética favorece la inversión de la imanación de la nanocinta ya que la interacción entre las capas magnéticas aumenta. Este hecho se observa en el panel (c). Tras haber saturado dos nanocintas, en este panel se muestra la distribución de la imanación en cada capa magnética cuando el campo externo aplicado es nulo. Cuando la capa no-magnética tiene un espesor de 40 nm la interacción entre las capas magnéticas es pequeña. Esto hace que el área en los bordes de cada capa, con la distribución de la imanación fuera del eje fácil, sea muy pequeña, como consecuencia de la baja interacción entre las capas. Por el contrario, si el espesor de la capa no-magnética es de 5 nm, el área con la imanación desalineada del eje fácil aumenta un 50 % respecto al caso anterior debido a la interacción entre las capas magnéticas. Este acoplamiento implica la necesidad de un menor campo magnético externo para invertir la imanación.

La relación entre  $d$  y el campo de conmutación se representa en la gráfica del panel (b) de la figura 4.8 donde la línea continua roja es una guía para el ojo. A medida que el espesor de la capa no magnética aumenta, el campo magnético externo necesario para conmutar la imanación dentro de la estructura es mayor. La variación del campo de conmutación es más significativa para valores de  $d$  comprendidos entre 2 y 20 nm. A partir de  $d = 20$  nm, la variación del campo necesario para invertir la imanación es menos significativo. Si aumentásemos el valor de  $d$  en las simulaciones el  $H_{con}$  aumentaría hasta el valor máximo encontrado en la nanocinta monocapa ( $H_{con} = 1630$  Oe), Apéndice A.

En la gráfica insertada en figura 4.8(d) se muestra el primer cuadrante de los ciclos de histéresis resultantes de aplicar el campo magnético a lo largo del eje  $y$  para distintas nanocintas con diferentes valores de  $d$ . Representando los valores del campo de saturación ( $H_{sat}$ ) en función del espesor de la capa no-magnética obtenemos la relación que se muestra en la gráfica principal del panel (d), donde la línea continua roja es una guía para el ojo. Se observa cómo al aumentar la separación de las capas magnéticas el campo necesario para saturar la nanocinta disminuye. Cuando el espesor de la capa no-magnética es pequeño, la interacción entre las capas es fuerte, y por tanto los polos magnéticos generados en los laterales de las estructuras al aplicar el campo magnético en el eje  $y$  son más intensos. Estos polos inducen un campo desimanador grande que se opone a la imanación y por tanto, el campo magnético de saturación es mayor.



**Figura 4.9.** (a) Ilustración de los casos extremos estudiados donde  $t_1$  varía desde 5 nm a 20 nm. Relación entre el espesor de la capa magnética variable  $t_1$  y el campo para el cual se produce la inversión de la imanación para esa capa magnética al aplicar el campo magnético externo en la dirección de (b) fácil y (c) difícil imanación. La gráficas insertadas en estos paneles muestran el primer cuadrante correspondiente a los ciclos de histéresis de las nanocintas.

#### 4.1.7 Influencia de los espesores de las capas magnéticas.

##### 4.1.7.1 Bicapas con distinto espesor.

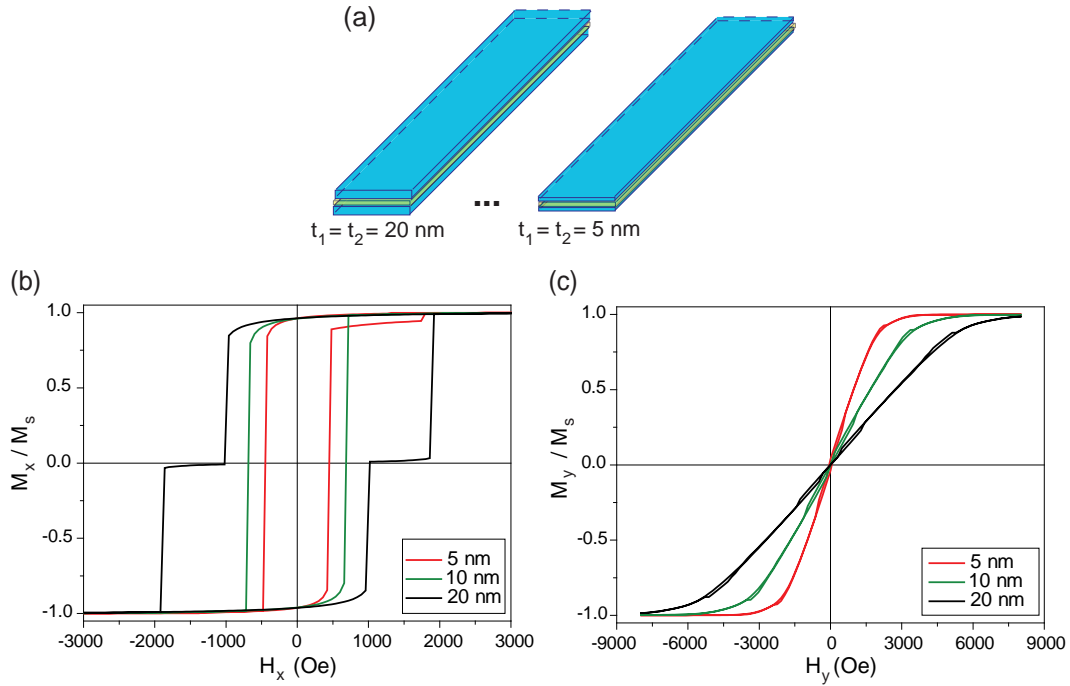
A continuación, se estudiará la influencia de los espesores de las capas magnéticas en la respuesta de la estructura al campo magnético externo. Para ello, en primer lugar se parte de un espesor fijo para la capa inferior ( $t_1 = \text{constante} = 20 \text{ nm}$ ) y se modifica el espesor de la capa magnética superior ( $t_2$ ). La figura 4.9(a) muestra las nanoestructuras con espesor mínimo y máximo estudiadas en este apartado. En este caso se mantiene constante el espesor de la capa no-magnética ( $t = 10 \text{ nm}$ ).

En la gráfica insertada en la figura 4.9(b) se muestra el segundo cuadrante de los ciclos de histéresis resultantes de aplicar el campo magnético en la dirección del eje fácil.

Se observa el campo magnético para el cual se produce la inversión de la imanación en la capa superior, que siempre es  $\leq t_1$ . Si se modifica el espesor de una de las capas magnéticas, produciendo una ruptura de la simetría entre ambas, se consigue que la conmutación de cada capa se produzca a distinto campo magnético. Además, esta primera conmutación depende del espesor  $t_2$ . La figura 4.9(b) muestra la relación existente entre el campo de conmutación para la capa con espesor variable y el espesor de dicha capa magnética. Si se parte de la nanocinta nominal ( $t_1 = t_2 = 20$  nm) y se va disminuyendo el espesor de una de las capas, la gráfica muestra cómo el campo de primera conmutación que aparece disminuye al disminuir este espesor magnético, llegando a conmutar la capa de 5 nm de espesor a campos magnéticos próximos a cero. Este comportamiento se observa en el Apéndice A para las nanocintas monocapa, donde el campo de inversión disminuye con el espesor de la capa magnética. En el caso de la estructura bicapa el motivo de este cambio es algo diferente. En este caso la capa delgada se encuentra bajo la acción del campo externo y el campo creado por la capa gruesa. El efecto de la capa gruesa es constante ( $t_2 = 20$  nm) en todos los casos estudiados. Así pues, cuanto menor sea el espesor de la capa delgada menor será el campo externo necesario para invertir en ella la imanación. Este resultado está en consonancia con simulaciones realizadas en nanoestructuras bicapa cuadradas<sup>95</sup> y en dots.<sup>138</sup>

Si el campo magnético externo se aplica en la dirección perpendicular (eje  $y$ ) se observa la misma relación entre el espesor de la capa magnética variable y el campo de saturación de la nanocinta. La gráfica insertada en la figura 4.9(c) muestra los ciclos de histéresis para tres nanocintas con diferentes valores de  $t_2$ . Se muestra el primer cuadrante únicamente. La gráfica del panel (c) representa el campo de saturación de las nanocintas en función de  $t_2$ . Si se parte de la estructura nominal de  $t_1 = t_2 = 20$  nm y se va disminuyendo el espesor de una de las capas hasta 5 nm, se observa cómo el campo magnético para saturar la nanocinta disminuye también.

Por tanto, controlando la diferencia de espesores entre las capas magnéticas se puede seleccionar el campo magnético externo para el cual una de las capas conmuta mientras que la otra no. Desde un punto de vista tecnológico este efecto tiene aplicaciones potencialmente útiles ya que una misma estructura podría detectar dos campos magnéticos distintos.



**Figura 4.10.** (a) Ilustración de los casos extremos donde  $t_1$  y  $t_2$  varía desde 5 nm a 20 nm. Ciclos de histéresis de las nanocintas al aplicar el campo magnético en la dirección de (b) fácil y (c) difícil imanación.

#### 4.1.7.2 Bicapas con el mismo espesor.

En este apartado, se han modificado los espesores magnéticos de las dos capas, desde valores que varían entre 5 nm y 20 nm. El límite superior se define en 20 nm ya que trabajar con espesores mayores requeriría de un mallado en la dirección del eje  $z$  que aumentaría de forma significativa los tiempos de cálculo, tal y como se explica en el Apéndice A. La figura 4.10(a) ilustra las nanoestructuras estudiadas en este apartado.

La figura 4.10(b) muestra los ciclos de histéresis correspondientes a las nanocintas sometidas a un campo magnético externo a lo largo del eje de fácil imanación. Los polos magnéticos producidos en los bordes de cada capa son menores a medida que el espesor de las capas disminuye. El campo desimanador que se opone a la imanación en consecuencia es menor también, de este modo, el campo magnético que produce la inversión de la imanación en cada capa magnética se reduce al disminuir el espesor.

Al aplicar el campo magnético en el eje difícil, figura 4.10(c), la disminución del espesor



da lugar a un factor desimanador más pequeño y, por tanto, un campo de saturación más bajo. En este caso, la variación simultánea de los espesores de ambas capas magnéticas produce cambios en el campo de saturación de la nanocinta sin romper la simetría entre las capas. La forma de todos los ciclos de histéresis indica que el proceso de inversión de la imanación tiene por rotación cuasi-coherente de los espines.

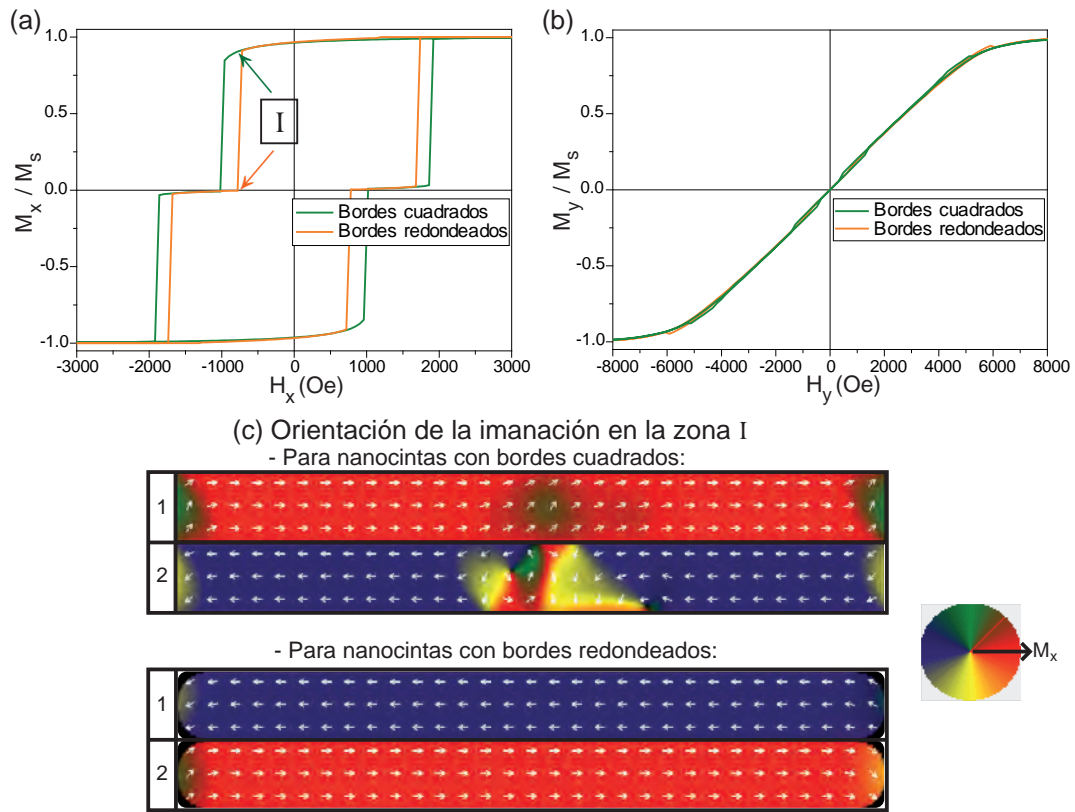
Desde un punto de vista práctico, reducir los espesores de las capas magnéticas por debajo de 20 nm dificulta la medición de sus propiedades magnéticas. Esto es un inconveniente a tener en cuenta si se desea usar esta nanocinta como código de barras, como sensor o lector magnético.

#### 4.1.8 Influencia de la forma de los bordes de la nanocinta

Al realizar la litografía por haz de electrones mediante un único barrido con el haz para formar la nanocinta, los motivos producidos poseen los bordes redondeados. Es interesante por tanto analizar si este cambio en la forma afecta o no a los procesos de inversión de la imanación y a los campos desimanadores.

La figura 4.10(a) muestra la respuesta de la imanación al aplicar el campo en la dirección de fácil imanación en dos nanocintas, una con los bordes rectangulares y la otra con los bordes redondeados. Redondear los bordes de las capas implica una reducción del 24 % en el campo de conmutación. En el caso de la estructura monocapa la reducción es del 36 % (Apéndice A). Por tanto, en el caso de la estructura bicapa este aspecto influye menos. Se ha señalado el estado I (figura 4.10(c)), en el que la nanocinta con bordes redondeados ha invertido por completo la imanación en una de las capas, mientras que la estructura rectangular no lo ha hecho por completo. Se observa cómo en la capa 2 para la estructura rectangular, los vórtices que al propagarse invierten la imanación todavía no se han aniquilado generando la inversión de total de la capa. Por tanto, el redondeo de los bordes favorece la inversión de la imanación.

Aplicar el campo magnético en la dirección del eje difícil (figura 4.10(b)) no se aprecian diferencias en los valores de campo de saturación al modificar la geometría de los bordes de cada capa.



**Figura 4.11.** Ciclos de histéresis de las dos nanocintas al aplicar el campo magnético en la dirección del (a) eje fácil y (b) eje difícil. Se señala en la figura la parte del ciclo de histéresis en la que se ha tomado la distribución de la imanación del panel de arriba, instante I. (c) Distribución de la imanación para el instante definido como I en la nanocinta con los borde de cada capa magnética cuadrados y redondeados.

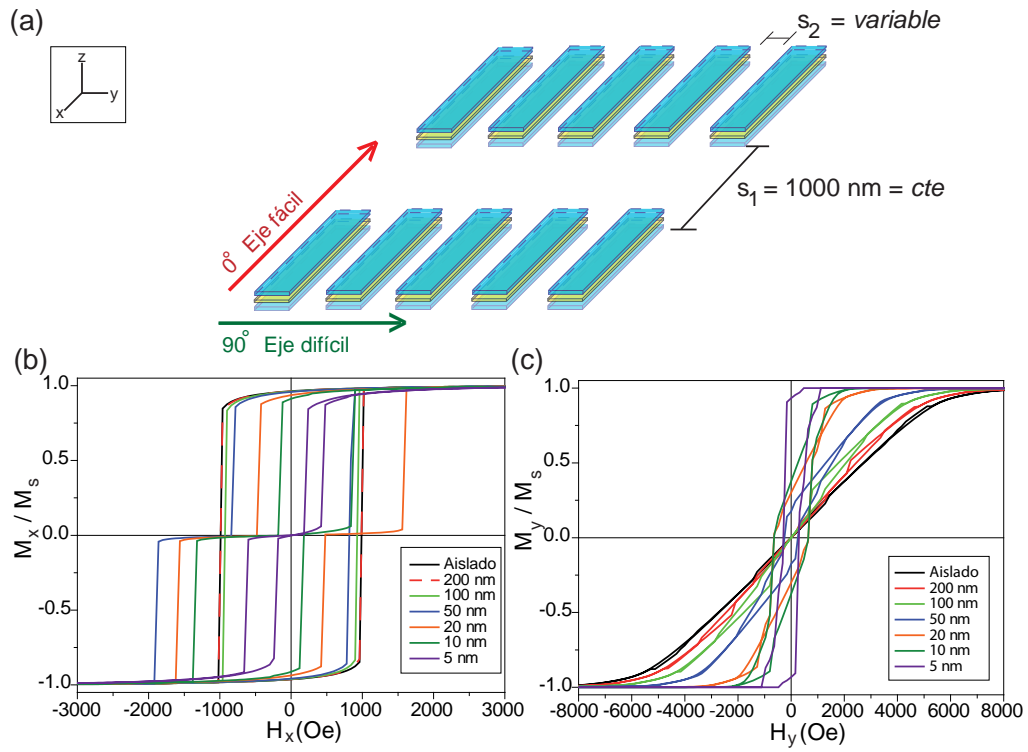
## 4.2 Simulaciones micromagnéticas de una serie ordenada en 2-D de nanocintas bicapa.

Una vez estudiada la nanocinta tipo bicapa aislada y analizados todos los factores que pueden modificar la respuesta de la estructura al campo magnético externo, se estudiará la respuesta conjunta de estas nanoestructuras en una serie ordenada en 2-D. El parámetro que se modificará en ambos casos será el espaciado entre las nanocintas y se analizará su influencia en la respuesta al campo magnético externo. Esta configuración es interesante desde una perspectiva tecnológica. Ya que el control de estos parámetros permite la explotación de estos sistemas para la fabricación de sensores y etiquetas magnéticas.<sup>25-27</sup>

En este caso las nanoestructuras estarán formadas por dos capas magnéticas del mismo espesor ( $t_1 = t_2 = 20$  nm), separadas por una capa no-magnética a modo de separador con espesor  $d = 10$  nm (figura 4.12(a)). La separación entre nanocintas a lo largo del eje  $x$  se mantiene constante ( $s_1 = 1000$  nm) y se modifica la separación a lo largo del eje  $y$  ( $s_2$ ). En el caso de series ordenadas formadas por estructuras tipo bicapa, el sistema puede ser considerado como una serie 3-D donde cada capa magnética interacciona con otras situadas arriba, abajo o a ambos lados.

En la figura 4.12(b) se muestra la respuesta de la imanación al campo magnético aplicado cuando éste se aplica en la dirección del eje  $x$ . La presencia de la estructura bicapa produce dos campos de conmutación, uno para cada capa magnética. Estos campos de conmutación dependen del valor de  $s_2$ . La respuesta al campo magnético es igual tanto para la nanoestructura aislada como para la nanoestructura en una serie ordenada con los elementos separados lateralmente 200 nm. Si la separación  $s_2$  es de 100 nm, la variación es mínima. En las dos situaciones ( $s_2 = 100$  nm y  $s_2 = 200$  nm), la conmutación se realiza de forma simultánea en ambas capas magnéticas. Recuérdese que, estadísticamente, este suceso es probable en nanocintas bicapa aisladas. Esto demuestra que la interacción entre elementos adyacentes es muy pequeña o nula cuando  $s_2 > 100$  nm. Se ha representado en la gráfica el ciclo de histéresis correspondiente a la nanocinta aislada formada por dos capas magnéticas para poder comparar este resultado con la serie ordenada con un espaciado lateral grande. Si el espaciado lateral disminuye, la interacción entre nanocintas adyacentes se hace más intensa produciendo una disminución del campo necesario para invertir la imanación. La distancia para la cual este efecto tiene lugar corresponde con la anchura de la nanocinta ( $w$ ).

La relación entre  $s_2$  y el campo de conmutación al aplicar el campo magnético en el eje



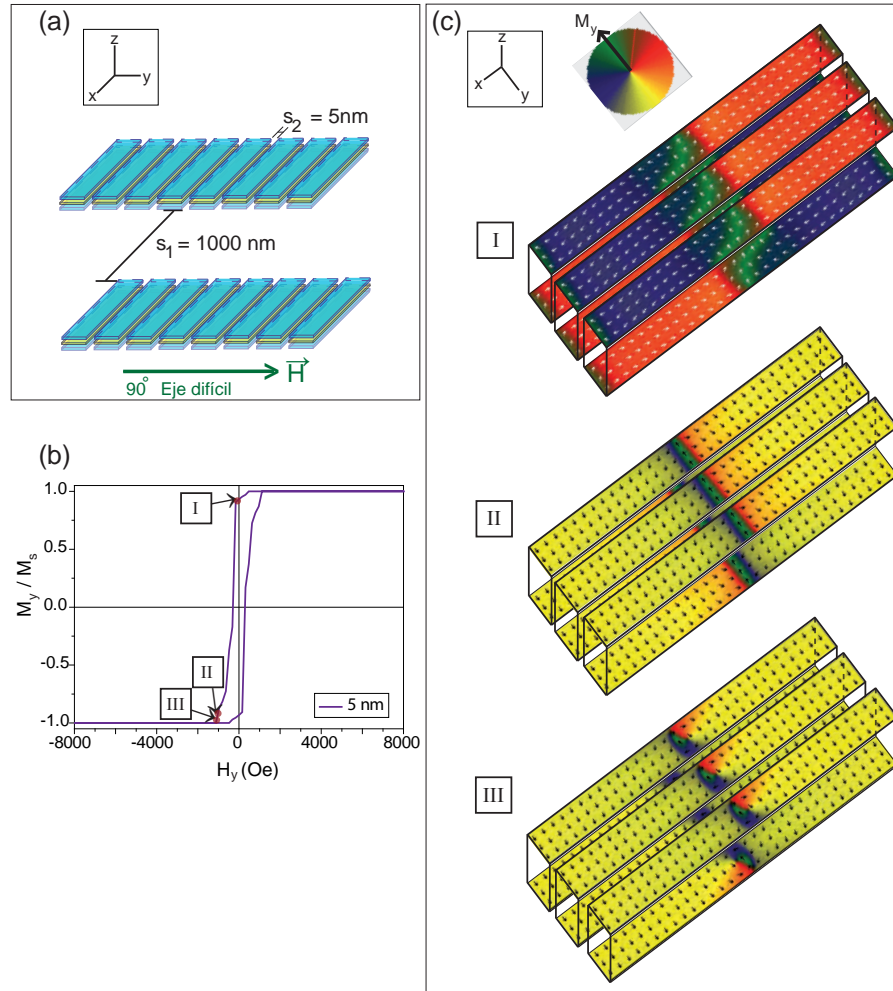
**Figura 4.12.** (a) Serie ordenada en 2-D de nanocintas formadas por dos capas magnéticas. El espaciado  $s_1$  permanece constante en todo el experimento, mientras que  $s_2$  varía entre 200 nm y 5 nm. Ciclos de histéresis resultantes de aplicar el campo magnético en (b) la dirección del eje fácil de la nanocinta y (c) en la dirección perpendicular para una nanocinta bicapa en una serie ordenada en 2-D. Los ciclos representados negro muestran la respuesta de la imanación frente a estos campos para una única nanocinta con estructura bicapa aislada.

fácil se ha representado en la figura 4.14(c). Se han incluido los resultados obtenidos para el caso de nanocintas monocapa, aunque el análisis de la estructura monocapa está detallada en el Apéndice A. Se observa cómo la reducción de  $s_2$  produce una disminución del campo de conmutación, siendo más significativa esta variación cuanto menor es el espaciado  $s_2$ . Los valores de campo de conmutación en las nanocintas monocapa son mayores que los encontrados en las nanocintas bicapa ya que la interacción entre las capas magnéticas que forman la nanoestructura favorecen la inversión de la imanación.

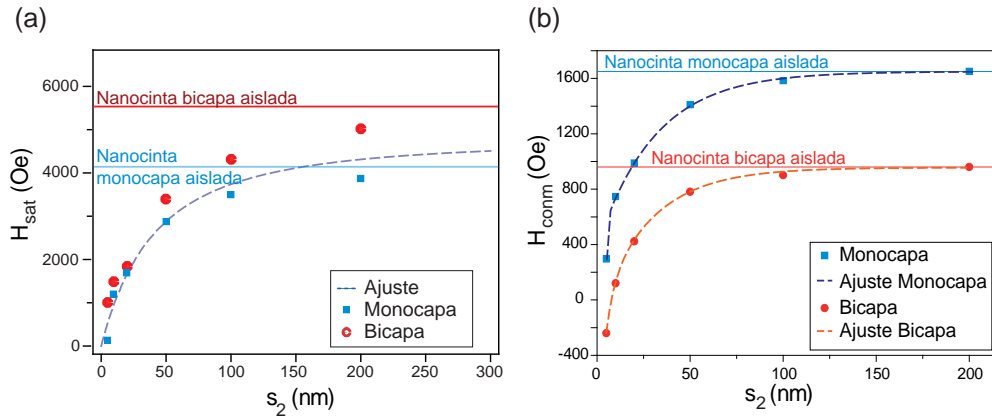
De los resultados mostrados en la figura 4.13(b) se observa que la dependencia del campo de conmutación con  $s_2$  es similar en el caso de la serie ordenada de nanocintas monocapa y bicapa. En ambos casos la variación del campo de conmutación entre 5 nm y 100 nm de  $s_2$  es de  $\sim 1300$  Oe. Pero el sistema formado por estructuras bicapa añade un nuevo campo de conmutación. Este nuevo campo de conmutación proporciona mayor diversidad al sistema en el caso de posibles aplicaciones tecnológicas.

En la figura 4.12(b) se muestran los ciclos de histéresis resultantes de aplicar el campo magnético a lo largo del eje  $y$ . A medida que el espaciado  $s_2$  disminuye, el campo magnético necesario para saturar la estructura disminuye, de forma que el sistema con mayor  $H_{sat}$  es la nanocinta aislada. Por otro lado, la serie ordenada de nanocintas bicapas separadas 5 nm lateralmente presentan un ciclo de histéresis propio de un eje de fácil imanación (figura 4.13). En esta situación los mecanismos de inversión de la imanación cambian respecto al resto de valores de  $s_2$ . La interacción entre nanocintas adyacentes es tan fuerte que la inversión de la imanación no se produce mediante una rotación coherente de los espines. La figura 4.13(c) muestra la distribución de los espines en tres estados diferentes (I, II y III) a lo largo de la simulación. En la inversión de la imanación de cada capa influye la capa adyacente situada a 5 nm y la otra capa de la nanocinta situada a 10 nm. Esta situación hace que la rotación de la imanación se produzca en cada extremo de la capa en sentidos diferentes. En concreto, en cada capa los espines giran en sentido horario en uno de los bordes y en sentido anti-horario en el otro borde. Esto conlleva la aparición de una pared transversal (estado II) en el medio de cada capa, previa a un vórtice que favorece la inversión total de la imanación. Como ocurría en el caso de series ordenadas de nanocintas monocapa (Apéndice A) cuando  $s_2 = 5$  nm el sistema se comporta como una serie ordenada a lo largo del eje  $x$  de macrocintas de longitud infinita separadas entre sí 1.000 nm.

La relación entre  $s_2$  y el campo de saturación en estos sistemas formados por nanocintas bicapa se muestra en la figura 4.14(a). Se representa en esta gráfica los resultados obtenido para el caso de nanocintas monocapa y el modelo de Adeyeye<sup>139</sup> (Apéndice A). Aunque



**Figura 4.13.** (a) Serie ordenada en 2-D de nanocintas bicapa con una separación a lo largo del eje  $y$  de  $s_2 = 5 \text{ nm}$ . (b) Ciclo de histéresis resultante de aplicar el campo magnético externo en la dirección del eje  $y$  en una serie ordenada en 2-D con una separación lateral de motivos de  $5 \text{ nm}$ . Se representan tres puntos de estudio: I, II y III. (c) Vista en perspectiva de la distribución en los puntos antes indicados.



**Figura 4.14.** Dependencia del campo de saturación a lo largo del eje largo de la nanocinta (a) y del campo de conmutación a lo largo del eje corto de la nanocinta (b) con el espaciado lateral entre nanoestructuras adyacentes  $s_2$  para nanocintas monocapa (azul) y bicapa (rojo). La línea azul continua representa el valor obtenido para una única nanocinta monocapa aislada mientras que la línea roja continua representa el valor obtenido para una única nanocinta bicapa aislada. La línea azul discontinua representa el resultado de aplicar el modelo de Adeyeye *et al.* <sup>139</sup> a los resultados extraídos de la simulación.

este modelo no considera la interacción perpendicular a lo largo del eje  $z$  y por tanto la separación entre capas magnéticas ( $d$ ) no existe, la tendencia general del campo de saturación sigue la forma prevista por este modelo cuando se aplica el campo en la dirección del eje difícil. Los resultados obtenidos en los sistemas bicapa coinciden con el modelo de Adeyeye cuando el espaciado  $s_2 < 20$  nm. Cuando  $s_2$  aumenta, los resultados de las simulaciones discrepan del modelo ya que  $s_2$  se vuelve menos significativo que  $d$  y el modelo ya no describe bien el sistema. En esta dirección del campo aplicado, el campo de saturación de las series bicapa es más alto que en las monocapa.

La tendencia general es similar tanto para las nanocintas monocapa y como para bicapa, acercándose ambos al límite correspondiente a las nanocintas aisladas. Debido a la fuerte dependencia existente del campo de saturación y de los campos de conmutación con el espaciado, variando  $s_2$  es posible diseñar dispositivos magnéticos con respuestas magnéticas al campo muy diferentes.

### 4.3 Resultados experimentales.

Con las conclusiones obtenidas en el Capítulo 3 y con los resultados de las simulaciones realizadas se han obtenido las herramientas necesarias para el diseño de sistemas experimentales con posibles aplicaciones tecnológicas. Se comenzará fabricando la heteroestructura Au/FeCo/Au/FeCo/Au en películas delgadas, se estudiarán las propiedades magnéticas que presentan y a continuación se diseñará y producirá la nanoestructura tipo nanocinta, tanto aislada como en una red 2-D.

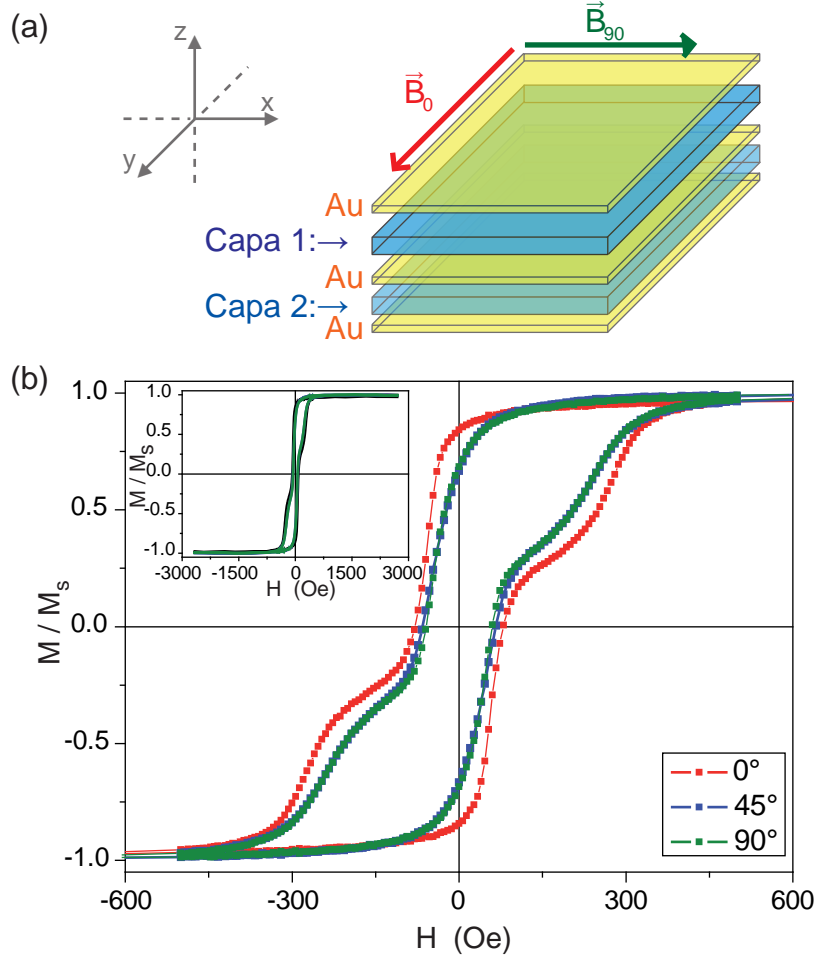
#### 4.3.1 Películas delgadas de FeCo

En primer lugar se ha crecido una heteroestructura formada por dos películas delgadas de FeCo de 20 nm de espesor, cada una de ellas crecida bajo diferentes condiciones de potencia, tipo de fuente, presión y flujo de Ar. Para separar ambas capas se crece una capa no magnética, en este caso de 10 nm de Au. La figura 4.15(a) muestra un esquema de la estructura crecida por pulverización catódica por magnetron y las condiciones de crecimiento para cada una de las capas magnéticas. Al igual que se hizo para las películas delgadas de FeCo, aquí también se ha crecido una capa inferior y otra superior de Au. El crecimiento de estas capas se realiza de forma sucesiva, sin romper el vacío entre capa y capa para asegurarnos de que no existen efectos de oxidación. Esta película delgada formada por las dos capas magnéticas tiene unas dimensiones de 5 mm de largo y 4 mm de ancho al igual que todas las crecidas en el Capítulo 3.

Para estudiar las propiedades magnéticas se ha realizado la medida de la imanación frente al campo magnético externo aplicado bajo las dos direcciones ortogonales que marcan el eje largo y el corto de la muestra y a 45° de ambas. El espesor de cada capa magnética hace que la componente perpendicular al plano de la anisotropía de forma sea nula. La anchura (5 mm) y la longitud de la película (4 mm) no inducen una dirección preferente de anisotropía del plano. Por tanto, los ciclos de histéresis realizados en las tres direcciones mencionadas no poseen cambios significativos en cuanto a la forma.

En la figura 4.15(b), la gráfica insertada muestra los ciclos de histéresis completos, mientras que la figura principal del panel refleja un detalle a bajos campos magnéticos para observar de forma clara los dos campos de conmutación presentes: uno para cada capa magnética. La capa más blanda magnéticamente invierte su imanación antes que la capa más dura. En el Capítulo 3 se ha demostrado la capacidad de controlar estos valores de campo coercitivo.





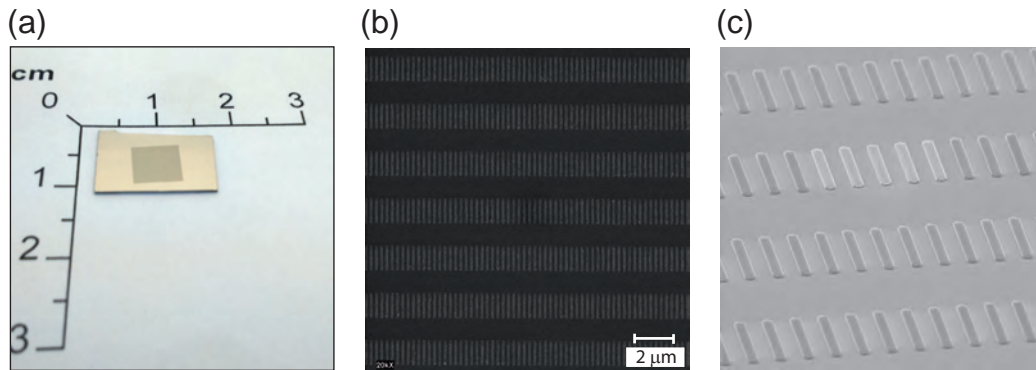
**Figura 4.15.** (a) Esquema de la heteroestructura fabricada mediante pulverización catódica por magnetrón. Consta de dos capas magnéticas de FeCo de 20 nm de espesor cada una. La capa 1 crecida bajo las siguientes condiciones: 20 W con una fuente PDC con  $P_{Ar} = 5$  mTorr y un flujo de Ar de 2 sccm. La capa 2 crecida bajo las siguientes condiciones: 80 W con fuente DC con  $P_{Ar} = 40$  mTorr y un flujo de Ar de 11 sccm. Las capas magnéticas están separadas por una capa no magnética de 10 nm de Au. Para cada una de las capas se indica las condiciones de crecimiento usadas. (b) Ciclos de histéresis a lo largo de dos direcciones ortogonales: eje largo y eje corto de la muestra y a  $45^\circ$ . La gráfica insertada muestra el ciclo completo, mientras que la figura principal es un detalle a bajos campos magnéticos para observar de forma clara los dos campos de conmutación.

#### 4.3.2 Serie ordenada en 2-D de nanocintas de FeCo

#### 4.3.2.1 Caracterización del crecimiento

Una vez que se ha demostrado la capacidad de generar heteroestructuras de Au/FeCo/Au/FeCo/Au en películas delgadas con distinta respuesta de cada capa magnética al campo aplicado, se diseñan y producen series ordenadas en 2-D de nanocintas, para aplicaciones en el campo de los códigos de barras y en los sensores magnéticos. Se estudiará experimentalmente la dependencia con el espaciado lateral ( $s_2$ ) en las propiedades magnéticas de las series. Para ello se han fabricado muestras con las mismas dimensiones que las simulaciones.

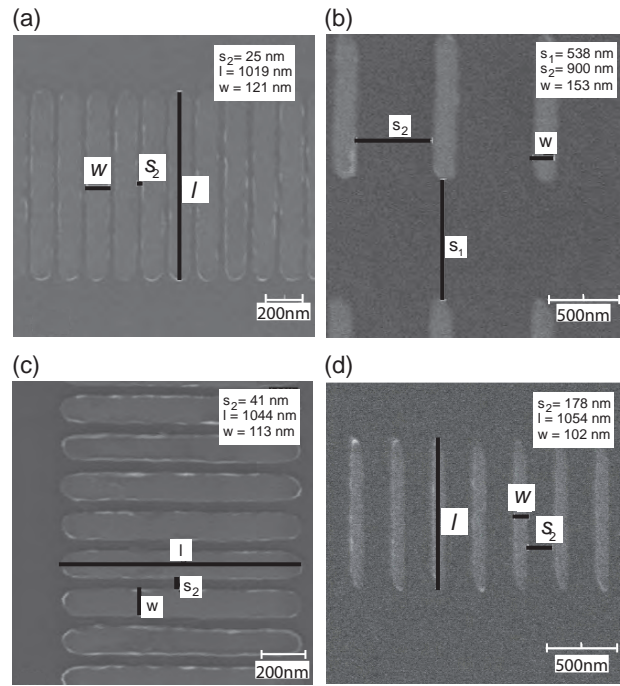
Se han creado los patrones de las nanocintas mediante litografía electrónica, todas ellas con la misma geometría ( $l = 1000$  nm y  $w = 100$  nm). Los detalles del procesado de las muestras se han descrito en el Capítulo 2. El equipo de litografía electrónica usado en este trabajo ha permitido litografiar áreas de  $7$  mm  $\times$   $7$  mm de estas nanoestructuras tal y como se muestra en la figura 4.16(a). Se ha comprobado que son homogéneas en todo el área fabricada, no encontrando diferencias entre los bordes y la zona central. El largo y el ancho de las nanocintas, así como la altura y el borde de las estructuras son idénticas. Para estudiar la homogeneidad de la zona litografiada, así como la validez de cada etapa del procesado, se han realizado imágenes de SEM de varias zonas (figura 4.16).



**Figura 4.16.** (a) Fotografía de una de las muestras estudiadas. La zona cuadrada dentro de la muestra corresponde a la zona procesada con litografía electrónica. (b) Imagen de  $15 \mu\text{m} \times 15 \mu\text{m}$  realizada mediante SEM de las nanocintas crecidas sobre el sustrato de Si(100) (c) Imagen de SEM en perspectiva de la etapa previa a la eliminación de la resina en la muestra.

Se ha diseñado la serie ordenada en 2-D de nanocintas mediante litografía por haz de electrones variando en cada caso el espaciado lateral ( $s_2$ ) entre los motivos. Este espaciado lateral va desde varias decenas ( $25 \text{ nm} \pm 5 \text{ nm}$ ) hasta cientos de nanómetros ( $550 \text{ nm}$

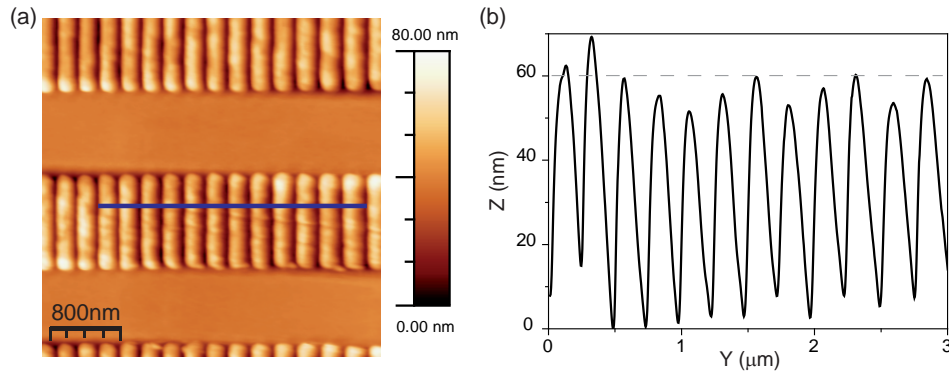
$\pm 50$  nm). A continuación, se ha introducido la muestra en el sistema de pulverización catódica por magnetron y se han crecido de forma secuencial las siguientes capas: 5 nm de Au como capa soporte, 20 nm de  $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{35}$ , 10 nm de Au como separador no-magnético, 20 nm de  $\text{Fe}_{65}\text{Co}_{35}$  y 5 nm de Au a modo de capa protectora de posibles oxidaciones. Cada capa de FeCo ha sido crecida bajo diferentes condiciones, detalladas en el capítulo de Técnicas Experimentales (tabla 2.1), para conseguir propiedades magnéticas diferentes en cada capa. La figura 4.17 representa mediante imágenes de microscopía SEM las diferentes muestras estudiadas experimentalmente. En todos los casos, la calidad es extremadamente alta, independientemente del valor de las dimensiones o separaciones.



**Figura 4.17.** Imágenes de SEM de litografía electrónica de las series ordenadas en 2-D de nanocintas crecidas con pulverización catódica por magnetron con las dimensiones siguientes:  $l = 1000$  nm,  $w = 100$  nm. Las nanocintas están formadas por dos capas magnéticas (FeCo), separadas por una capa no-magnética (Au) con dimensiones:  $t_1 = 20$  nm y  $t_2 = 20$  nm.

#### 4.3.2.2 Análisis del espesor

La figura 4.18(a) muestra una imagen de AFM de una región con varias nanocintas. El análisis con esta técnica de fuerzas atómicas permite comprobar la calidad de las



**Figura 4.18.** (a) Imagen de AFM de la topografía de la superficie de una serie ordenada de nanocintas separadas lateralmente una distancia de 20 nm y a lo largo del eje largo 1000 nm. (b) Perfil a lo largo de la imagen topográfica de 3  $\mu\text{m}$  de longitud en la que se observa en el espesor total de cada nanocinta. Cada una de las ondulaciones corresponde a una única nanocinta. La línea discontinua indica el espesor ideal de cada nanocinta.

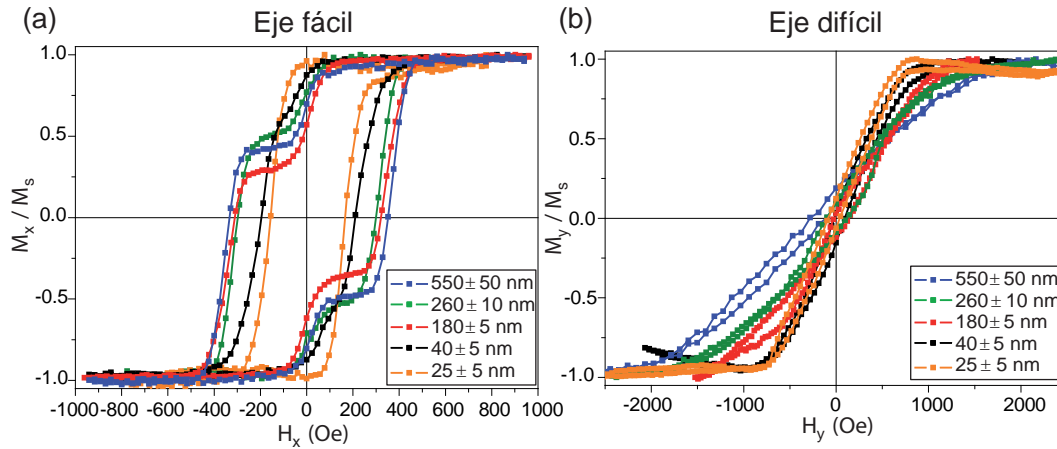
nanoestructuras en lo referente a su espesor total. Como se puede ver, a esta escala nanométrica, el tamaño y forma de la muestra es regular y homogénea. Aunque la separación lateral entre motivos es mucho menor que la anchura, las nanocintas están aisladas unas de otras, con bordes bien perfilados y algo redondeados. Como ya se ha visto en la simulación micromagnética, el efecto de esta geometría es el de favorecer la nucleación de una pared en esa zona de la nanoestructura y reducir el campo de conmutación necesario para invertir la imanación. No se han observado impurezas, lo que indica que la rutina de eliminación de la resina ha sido realizada satisfactoriamente. Esto asegura la producción de dispositivos de alta calidad.

La figura 4.18(b) representa un perfil horizontal de la imagen topográfica. Este perfil confirma los valores ideales supuestos durante el experimento para  $t_1$ ,  $t_2$ ,  $d$  y la capa superior e inferior de Au crecidas para evitar la oxidación de la estructura. La suma de todas estas variables da un espesor total ideal de  $60 \text{ nm} \pm 5 \text{ nm}$ . Este estudio es importante ya que las simulaciones indican que el comportamiento magnético es fuertemente dependiente del espesor de cada capa.

#### 4.3.2.3 Caracterización magnética

El acoplamiento entre las nanoestructuras dentro de la serie ordenada en 2-D ha sido analizado en función de la separación lateral ( $s_2$ ). Para estudiar la respuesta de estas nanocintas al campo magnético se realizaron medidas magnéticas mediante MOKE en modo difracción. Los detalles de esta técnica de medida se han descrito en el Capítulo 2. Como se ha explicado hemos medido en modo difracción de manera que se recoge toda la información magnética de las nanocintas eliminando la señal con otro origen. Así, al medir el haz difractado en vez del haz reflejado, la componente diamagnética del sustrato de Si no aparece, mejorando con ello la relación señal-ruido.

En la figura 4.19 se representan los ciclos de histéresis experimentales de cada una de las muestras fabricadas. En el panel (a) se representa la respuesta al campo magnético cuando éste es aplicado en la dirección de fácil imanación mientras que en el panel (b) se muestra la respuesta de la estructura al campo magnético externo aplicado en el eje difícil.

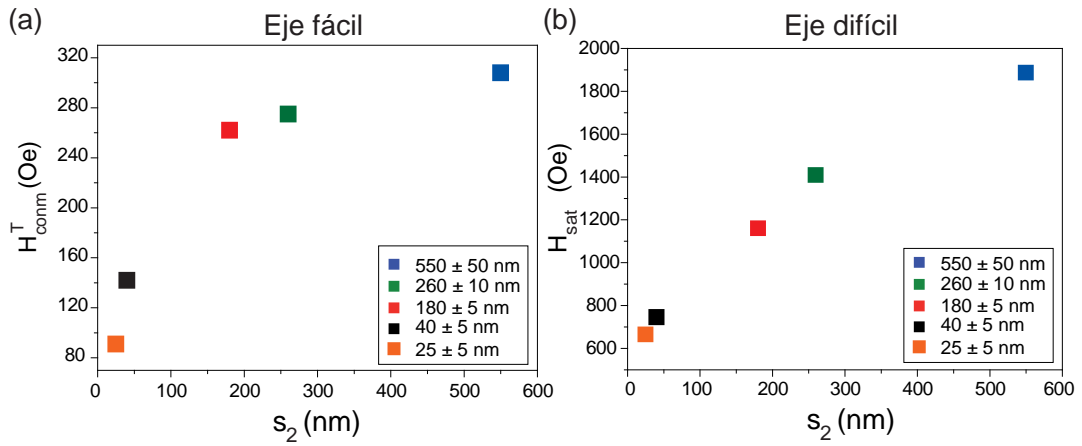


**Figura 4.19.** Ciclos de histéresis obtenidos experimentalmente mediante medidas basadas en el Efecto Kerr Magneto-óptico al aplicar el campo magnético externo en la dirección del (a) eje fácil y (b) difícil de serie ordenada en 2-D de nanocintas.

Se ha aplicado un campo magnético externo a lo largo del eje largo de la nanocinta de 1000 Oe. Con este valor las estructuras se encuentran totalmente saturadas. A lo largo del eje de fácil imanación se detectan dos saltos a diferentes campos magnéticos externos. Al fabricar las muestras con diferentes anisotropías ( $K_1=1.1105$  erg/cc y  $K_2=6.7 \cdot 10^4$  erg/cc) se produce la inversión magnética a dos campos magnéticos externos diferentes. La altura de los saltos depende de la intensidad de la señal recibida en el equipo de MOKE, que es diferente en las dos capas. La presencia de dos campos de conmutación se observa en

todas las muestras a excepción de la muestra con un espaciado lateral  $s_2 = 25 \pm 5$  nm. Esta muestra presenta los motivos muy juntos, esto hace que la interacción entre cintas adyacentes sea comparable con la interacción entre las propias capas que forman la cinta y en consecuencia todas las capas conmutan casi simultáneamente.

El campo necesario para la inversión magnética en las dos capas se reduce al disminuir el espaciado lateral entre las nanocintas, como se halló en las simulaciones. El primer campo de conmutación, sin embargo, no sigue el comportamiento que las simulaciones prevén para el caso de un espaciado lateral pequeño ( $\leq 40$  nm). Esto indica que la aproximación utilizada en las simulaciones, que considera que todas las cintas conmutan del mismo modo, no es adecuada. En este caso, se puede producir la primera conmutación de la imanación en la capa superior de una nanocinta y en la capa inferior de la nanocinta vecina ya que, a distancias pequeñas, hay fuerte acoplamiento entre ellas. Esta conmutación diferente en dos nanocintas vecinas no se contempla en las simulaciones.



**Figura 4.20.** (a) Dependencia del campo de conmutación total de cada muestra con el espaciado lateral  $s_2$ . (b) Dependencia del campo necesario para saturar las nanocintas en función de  $s_2$ .

Las medidas experimentales muestran valores de campos de conmutación menores que los observados en las simulaciones. La inversión de la imanación en el caso de los ciclos a lo largo del eje fácil se produce por la nucleación y posterior propagación de los vórtices en los extremos de la nanocinta. La nucleación de los vórtices depende de la superación de la barrera energética para producir la inversión de la imanación por parte de los espines. La temperatura no nula favorece la agitación de los espines y aumenta la probabilidad de que

estos superen la barrera energética para invertir su orientación, reduciendo de este modo el campo necesario para conmutar.

En la figura 4.20(a) se representa el campo de conmutación total de cada una de las series ordenas en 2-D en función del espaciado lateral entre nanocintas. A medida que el espaciado  $s_2$  aumenta, el campo magnético externo necesario para hacer que las nanocintas conmuten de forma completa es mayor, siendo esta relación más significativa cuando  $s_2 \leq w$ . A partir de 350 nm la influencia con el espaciado del campo de conmutación es muy pequeña, por tanto, la interacción entre los motivos en esta situación es casi nula y las nanocintas se comportan como elementos independientes. Estos resultados confirman la tendencia mostrada por las simulaciones, corroborando la capacidad de modificar de la respuesta de la estructura al campo en función de factores geométricos.

La forma de los ciclos de histéresis obtenidos al aplicar el campo en la dirección del eje  $y$  muestran que esta dirección es un eje de difícil imanación de las nanocintas. El campo magnético externo máximo utilizado ha sido de 2500 Oe (figura 4.19(b)). En esta situación la inversión de la imanación es un equilibrio entre el valor del campo aplicado y el campo desimanandor. El efecto térmico afecta en menor medida cuando el campo magnético es aplicado en esta dirección de difícil imanación. La actividad térmica provoca la inversión de la imanación debido a la rotación cuasi-coherente de los espines, para esta dirección al igual que en la dirección ortogonal.

En la figura 4.20(b) se representa el campo de saturación en función del espaciado lateral entre nanocintas. De nuevo se observa cómo al distanciar las nanocintas a lo largo del eje  $y$ , el campo necesario para saturarlas se hace cada vez mayor. Al contrario de lo que sucede al aplicar el campo a lo largo del eje fácil, en este caso la dependencia es casi lineal. Las simulaciones realizadas presentan la misma tendencia observada en este caso, lo que confirma la capacidad de modificación de la respuesta al campo por parte de las series ordenadas en 2-D.

En los valores experimentales de campo conmutación y campo de saturación se observa una reducción de cerca del 50 % entre las muestra con una separación lateral de 550 nm y 25 nm. Esta variación es mucho mayor que la encontrada en otros trabajos en los que observaban una reducción próxima al 20 % en nanohilos.<sup>140</sup> La geometría utilizada en este trabajo así como el control de la distancia  $s_2$  permite por tanto una mayor variación de los valores de campo coercitivo y campo de saturación en comparación con otros estudios.

Parámetros de crecimiento				
Muestra/Capa/Material depositado	Tipo de fuente	Potencia (W)	Presión de Ar (mbar)	Flujo de Ar (sccs)
A/Capa 1/FeCo	Continua (DC)	80	$2.2 \times 10^{-2}$	11.7
A/Au	Continua (DC)	15	$2.2 \times 10^{-2}$	2.3
A/Capa 2/FeCo	Pulsada (PDC)	20	$3.2 \times 10^{-3}$	2.3
B/Capa 1/FeCo	Continua (DC)	80	$2.2 \times 10^{-2}$	2.3
B/Au	Continua (DC)	15	$2.2 \times 10^{-2}$	2.3
B/Capa 2/FeCo	Pulsada (PDC)	80	$2.2 \times 10^{-2}$	2.3

**Tabla 4.1.** Condiciones de crecimiento de las dos muestras (A y B) estudiadas en la figura 4.21.

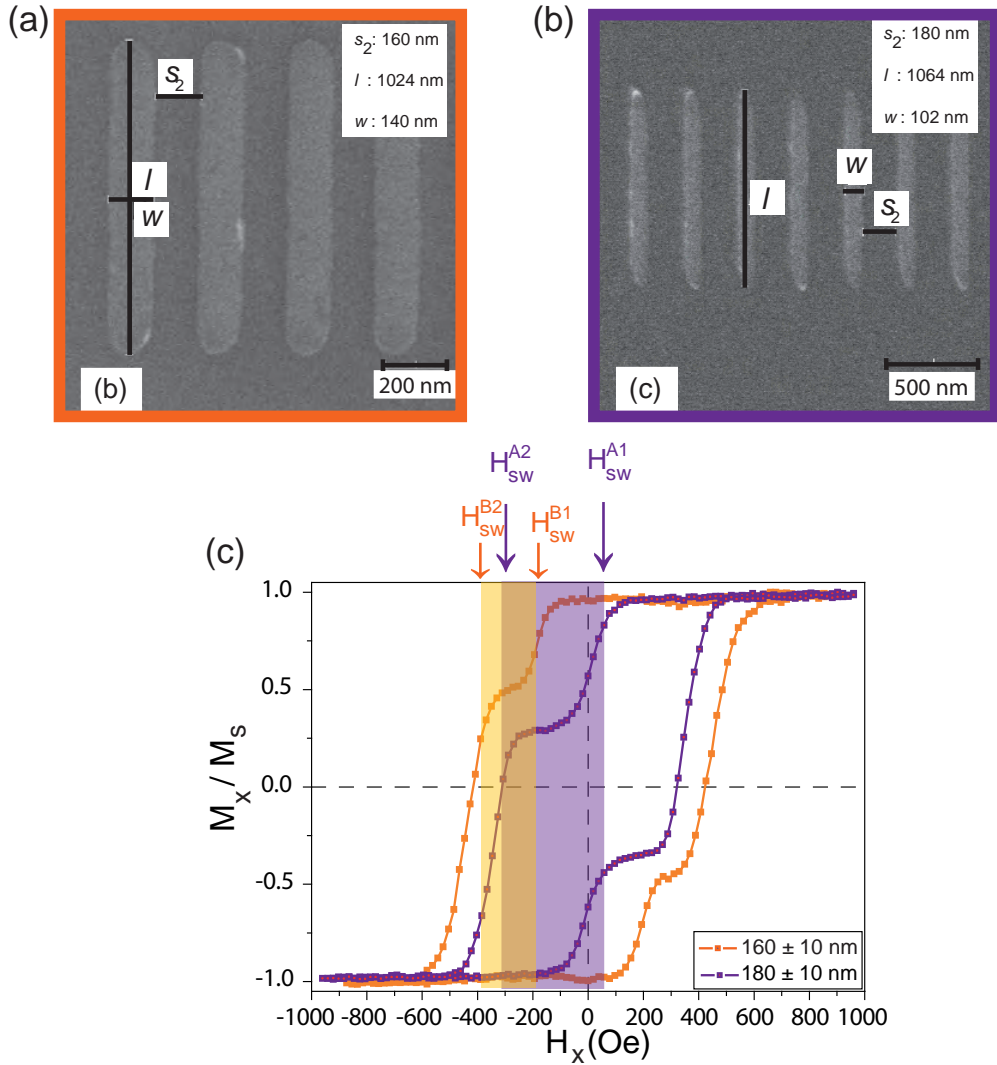
#### 4.3.2.4 Aplicación como sensor magnético.

Para mostrar las posibilidades que estas estructuras presentarían combinadas en una estructura 3-D se han fabricado dos muestras de nanocintas bicapa ordenadas en series 2-D. Estas dos series se han fabricado con un espaciado lateral muy parecido, en un caso  $s_2 = 180 \pm 10$  nm (muestra A) y en el otro  $s_2 = 160 \pm 10$  nm (muestra B). En este experimento el principal parámetro que se ha cambiado ha sido la anisotropía de cada capa magnética. Para modificar esta anisotropía, cada una de las muestras han sido crecidas bajo distintas condiciones de tipo de fuente, valor de la potencia aplicada, presión y flujo de entrada de Ar. Los detalles del crecimiento se muestran en la tabla 4.1, donde la capa superior se denomina Capa 1 y la capa inferior Capa 2.

En la figura 4.21 se muestra una imagen de microscopía SEM de cada una de estas series. Se han estudiado las propiedades magnéticas en ambas muestras mediante medidas de Efecto Kerr Magneto-óptico a lo largo del eje fácil. Los ciclos de histéresis resultantes de estas medidas muestran la presencia de dos campos de conmutación para cada estructura bicapa, obteniendo un total de 4 campos de conmutación diferentes, señalados en figura 4.21(c), uno para cada tipo de capa magnética crecida.

A partir de este resultado es posible diseñar un sistema con una huella magnética compleja. Si se diseña y fabrica una heteroestructura jerarquizada formada por dos o más sectores magnéticos en donde cada sector este formado a su vez por una estructura bicapa, se podría tener una estructura en 3-D con una multi-respuesta al campo magnético aplicado tanto en la dirección del eje fácil como en la dirección de difícil imanación, siendo una nanoestructura potencialmente válida para aplicaciones en dispositivos y firmas magnéticas.



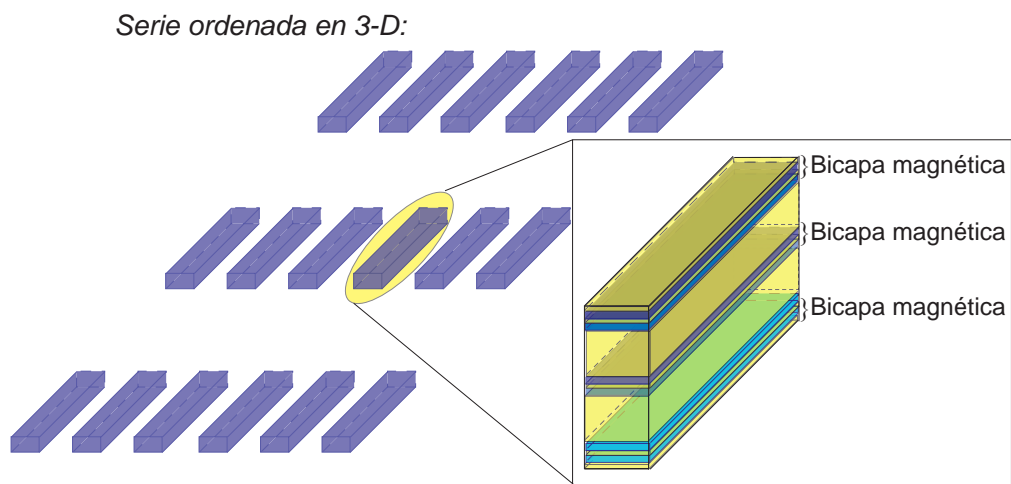


**Figura 4.21.** Imágenes realizadas mediante SEM de las series ordenadas en 2-D, en donde el espaciado lateral es similar y se varía la anisotropía de las capas. (a) Muestra A y (b) Muestra B. (c) Ciclos de histéresis de estas dos muestras a lo largo del eje de fácil imanación.

La figura 4.22 representa el dispositivo propuesto, donde la separación entre bicapas magnéticas a lo largo de una nanocintas es lo suficientemente grande para que no exista interacción entre ellas. La respuesta de cada capa está lo suficientemente separada la una de la otra de manera que este dispositivo puede ser aplicado en códigos de barras multi-firma en el ámbito de la seguridad y sistemas de codificación.

Además del diseño de un dispositivo 3-D, nuestro trabajo podría tener implicaciones

en aplicaciones ya existentes. Trabajos recientes muestran dispositivos con elementos compuestos para la codificación magnética basados en estructuras alargadas.<sup>39</sup> En estos casos los valores de campo coercitivo varían entre 8 - 290 Oe para aleaciones FeNi y 75 - 172 Oe para estructuras formadas por Co. En el trabajo de Love *et al.*<sup>39</sup> se modifica el valor del campo coercitivo variando la anchura y separación lateral de las estructuras alargadas. Nuestros trabajos muestran que es posible mejorar estos valores mediante el control de los parámetros de crecimiento de las capas magnéticas y el uso de la aleación de FeCo. nuestros resultados muestran unos valores del campo coercitivo que varían desde 90 - 300 Oe al aplicar el campo en la dirección de fácil imanación. Nuestra propuesta de apilar las estructuras bicapa a lo largo del eje  $z$  podría reducir la longitud de estos sensores de forma significativa.



**Figura 4.22.** Ilustración del diseño propuesto como estructura 3-D con multi-respuesta a una campo magnético aplicado.

## 4.4 Conclusiones.

En la primera parte de este Capítulo se han realizado estudios mediante simulaciones micromagnéticas en nanocintas formadas por dos capas magnéticas de FeCo y un separador no-magnético (estructura tipo bicapa). Posteriormente, esta estructura se ha fabricado experimentalmente y por medio de medidas magneto-ópticas se ha estudiado sus propiedades magnéticas.

En primer lugar se ha considerado la nanoestructura sin interacción con otras estructuras, sólo con el campo magnético externo. Por medio de las simulaciones micromagnéticas se ha llegado a las siguientes conclusiones:

- En una nanocinta bicapa aislada, el acoplo magnético entre las dos capas magnéticas puede realizarse con la imanación de forma paralela (“C-P”, “S-P”) o de forma anti-paralela (“C-AP”, “S-AP”).
- Diferentes anisotropías cristalinas o distintos espesores en cada capa magnética dan lugar a una ruptura de la simetría entre las capas, generando dos campos de conmutación diferentes al aplicar el campo magnético en la dirección del eje de fácil imanación.
- Incrementar el espesor de una capa magnética o de las dos de forma simultanea aumenta el campo magnético necesario para invertir la imanación (a lo largo del eje fácil) o saturar la estructura (a lo largo del eje difícil).
- Redondear los bordes en los extremos de las nanocintas de cada capa magnética (tal y como la litografía de haz de electrones produce) produce una disminución del campo de conmutación de  $\sim 25\%$ , mientras que no influye significativamente en el valor del campo de saturación.
- Al aumentar el espesor de la capa no-magnética, el campo de conmutación se incrementa mientras que el campo magnético de saturación disminuye.

A continuación, se han analizado las propiedades magnéticas de la nanocinta tipo bicapa cuando se ordenan en una serie 2-D. Se ha modificado la separación lateral ( $s_2$ ) entre nanocintas adyacentes, mientras que la separación a lo largo de la dirección ortogonal ( $s_1$ ) ha permanecido constante en todo momento. En este apartado, las conclusiones de las simulaciones han sido:

- Este tipo de estructuras tiene una respuesta al campo magnético aplicado bien definida que puede ser modificada eligiendo cuidadosamente no sólo las propiedades de las nanocintas (como la anisotropía de cada capa magnéticas y/o la relación de aspecto de la estructura) sino también la separación lateral entre nanocintas adyacentes  $s_2$  en particular. Existe una fuerte dependencia con  $s_2$ .
- Cuando la separación lateral entre nanoestructuras adyacentes es inferior a la anchura de la cinta ( $w < s_2$ ), los campos de saturación a lo largo del eje difícil se reducen notablemente.
- A lo largo del eje de fácil imanación, el campo de conmutación también depende fuertemente del espaciado lateral cuando este es menor la anchura de la cinta. A medida que  $s_2$  disminuye, el valor del campo de conmutación se reduce. Por otro lado, cuando el espaciado  $s_2$  es superior a la anchura de la cinta ( $w > s_2$ ), las nanocintas se comportan como estructuras aisladas, no observándose interacción entre los elementos.

Se han fabricado series ordenadas de nanocintas constituidas por dos capas magnéticas, con un separador no magnético, mediante la combinación de litografía electrónica y pulverización catódica por magnetrón. Se han obtenido muestras homogéneas y de alta calidad en áreas de  $7 \times 7 \text{ mm}^2$ .

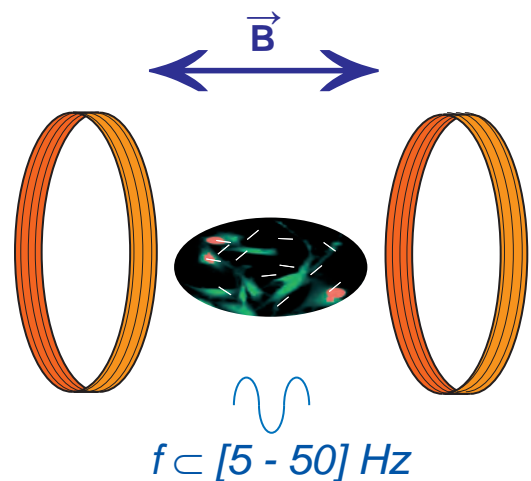
- Las medidas Kerr muestran que lo largo del eje fácil, la inversión de la imanación se realiza mediante dos saltos correspondientes cada uno de ellos a la inversión de la imanación de cada capa magnética. El origen se debe a la diferente anisotropía que presentan las capas magnéticas y al acoplamiento entre ellas.
- Modificando el espaciado lateral se puede seleccionar el valor del campo de conmutación. Las series ordenadas fabricadas muestran estos dos saltos de inversión de la saturación en los casos en los que  $s_2 > 100 \text{ nm}$ .
- Se ha demostrado que controlar el espaciado lateral  $s_2$  es una forma sencilla de modificar el campo de saturación y el de conmutación de este tipo de estructuras. Esta capacidad de modificar el acoplamiento magnetostático entre nanoelementos magnéticos es interesante para el desarrollo de nuevos códigos de barras.
- Se ha propuesto una heteroestructura jerarquizada formada por dos o más sectores magnéticos en donde cada sector este formado a su vez por una estructura bicapa

con una multi-respuesta al campo magnético aplicado. La heteroestructura podría tener una huella magnética compleja, lo que la haría interesante para su uso como sensor o sistema de codificación.

## Capítulo 5

# Muerte celular inducida por campos magnéticos a baja frecuencia

*En este capítulo se presenta el estudio in vitro de la biocompatibilidad de microcintas y nanocintas magnéticas bicapa de FeCo con un separador no-magnético entre ambas, y la capacidad de las mismas de producir muerte celular (vía necrosis y apoptosis) en cultivos celulares mediante campos magnéticos a baja frecuencia. Este trabajo se plantea como una posible alternativa interesante a la hipertermia debido a las bajas frecuencias utilizadas en el tratamiento.*



En este capítulo se utilizan estructuras rectangulares con dimensiones que van desde la microescala hasta la nanoescala, y se analiza la influencia que tienen las dimensiones de la estructura en un ensayo biomédico de muerte celular. El procesamiento de estas estructuras resulta rápido y de complejidad moderada ya que no es necesario funcionalizar las estructuras antes de ser usadas en el ensayo. A lo largo de este capítulo se describirá el ensayo *in vitro* realizado con cultivos celulares y se discutirán los resultados de toxicidad, biocompatibilidad y muerte celular inducida por los campos magnéticos aplicados. Este estudio se ha llevado a cabo en el Centro de Tecnología Biomédica (CTB) de la UPM.

## 5.1 Caracterización de las estructuras magnéticas.

Para este estudio se han fabricado tres tipos de estructuras, las tres con la misma geometría rectangular, relación de aspecto 1:10 y constituidas por dos capas magnéticas de FeCo del mismo espesor ( $t = 20$  nm). Cada una de las capas magnéticas está crecida bajo dos condiciones de crecimiento diferentes descritas en la tabla 2.1. Ambas capas magnéticas están separadas por una capa no-magnética de Au ( $d = 10$  nm). Para evitar la oxidación y la toxicidad del Co en el organismo vivo se ha crecido una capa de Au de 5 nm por encima y por debajo de la estructura bicapa. El detalle de la fabricación y el procesamiento de las estructuras utilizadas en este capítulo ha sido descrito en el Apéndice B. Estas estructuras están diseñadas para ser usadas en medios líquidos.

Las estructuras magnéticas usadas para aplicaciones biomédicas tienen unas dimensiones (longitud,  $l$  y anchura,  $w$ ) que van desde la nanoescala hasta la microescala. Se han fabricado tres tipos de cintas bicapa con el objetivo de analizar la influencia de las dimensiones de las cintas en los resultados de muerte celular. Hasta el momento no existen trabajos en los que se analice un rango tan amplio de tamaño en estructuras magnéticas. En función de estas dimensiones, las cintas se clasifican en:

- Tipo A: Cintas de  $2\ \mu\text{m} \times 20\ \mu\text{m}$
- Tipo B: Cintas de  $1\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$
- Tipo C: Cintas de  $100\ \text{nm} \times 1000\ \text{nm}$

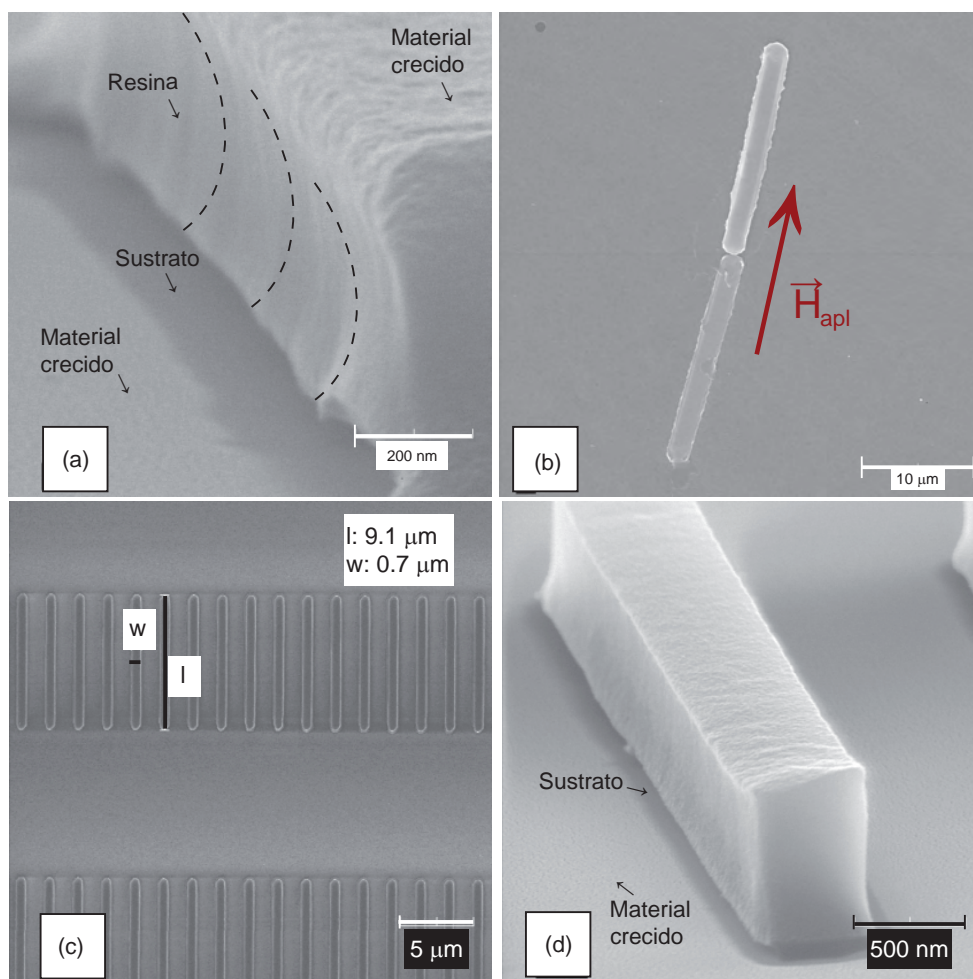
### 5.1.1 Microcintas: Tipo A y Tipo B.

Las microcintas se crecen sobre resina para facilitar su liberación posterior por medio de un disolvente orgánico. Para la fabricación de las microcintas de resina, sobre las que se formará la estructura, se ha usado una resina positiva (AR-P 671.07) y una máscara de litografía en la que los motivos utilizados se encuentran cromados y el resto del área de trabajo no. Como se ha indicado anteriormente, los detalles de la fabricación se muestran en el Apéndice B. Se optimizó cada etapa del procesado de estas microcintas de resina dando lugar a los resultados mostrados en la figura 5.1. En concreto, el sobrerrevelado de la resina provocó que las paredes de la estructura polimérica se definieran con una cierta curvatura en vez de quedar como una pared plana. Esta concavidad sirvió como sombra en la etapa de crecimiento, provocando que entre las microcintas de Tipo A y B y el sustrato de Si existiese una zona donde no se creció material (figura 5.1(a)(d)). Esta discontinuidad facilitó la liberación de las microcintas como se ilustra en la figura 5.1(b).

Para que el estudio de toxicidad y biocompatibilidad de las microcintas en el cultivo celular sea comparable entre los distintos tipos de cintas, la cantidad de material magnético debe ser el mismo, aunque esto implique que el número de cintas liberadas en el medio no lo sea. La máscara utilizada para la litografía óptica posee un área de  $4 \times 3 \text{ mm}^2$  de motivos, tanto para las de Tipo A como para las de Tipo B (Apéndice B). Bajo estas condiciones, el número de microcintas en cada procesado de una muestra es distinto en función del tipo de estructura fabricada. Cada muestra procesada de estructuras Tipo A genera 75.000 microcintas, mientras que una muestra procesada de Tipo B fabrica 300.000 microcintas. Considerando la densidad de la aleación FeCo como  $\rho_{FeCo} = 8.12 \text{ g/cm}^3$  y suponiendo una eficiencia en la rutina de liberación de las cintas de sustrato del 100 %, la cantidad de material magnético fabricado es de  $0.9744 \text{ } \mu\text{g}$  por cada muestra procesada.

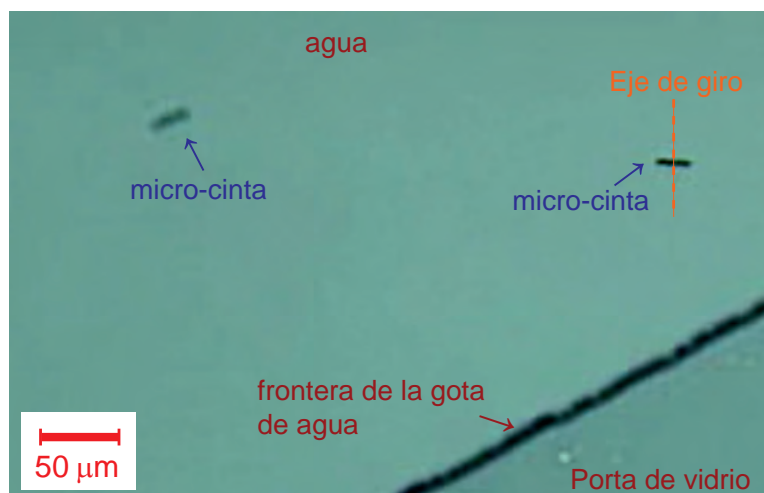
El tamaño micrométrico de estas estructuras permite ver la respuesta a un campo magnético aplicado mediante un microscopio óptico tras ser liberadas en un medio líquido. Este experimento se llevó a cabo para confirmar que las estructuras respondían bajo la acción de campos magnéticos bajos (del orden de 1 mT) y con frecuencias del orden de los Hz. Es, por tanto, una prueba preliminar necesaria antes de realizar ningún estudio posterior. Además este experimento confirmó que la presencia de dos bobinas Helmholtz en serie son suficientes para hacer que las microcintas roten. La figura 5.2 muestra una imagen de microscopía óptica del sistema estudiado de dos cintas de Tipo A mientras rotaban por la aplicación del campo magnético. La geometría de estas estructuras favorece este giro





**Figura 5.1.** Imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) de distintas etapas del procesado. (a) Imagen en perspectiva del detalle del crecimiento de una microcinta Tipo A sobre el motivo de resina. La línea discontinua señala el perfil lateral de la resina resultante. (b) Imagen de dos microcintas de Tipo A liberadas de la resina y depositada sobre un sustrato de Cu. Ambas microcintas se han alineado en la dirección del campo magnético, ( $H_{apl}$ ), inducido por un imán. (c) Imagen SEM (vista superior) de la serie ordenada de microcintas Tipo B. (d) Imagen en perspectiva de una cintas Tipo B tras la etapa de crecimiento.

sin la necesidad de aplicar un campo magnético rotatorio por medio de cuatro bobinas Helmholtz, como citan algunos autores.<sup>141</sup> El estudio se realizó sobre un portaobjetos de vidrio y se depositó en él una gota de agua con microcintas suspendidas. Se varió la frecuencia entre 2 - 100 Hz obteniéndose para todas las frecuencias una respuesta al campo generado ( $\sim 1$  mT). Al aumentar la frecuencia, la velocidad de rotación aumenta.



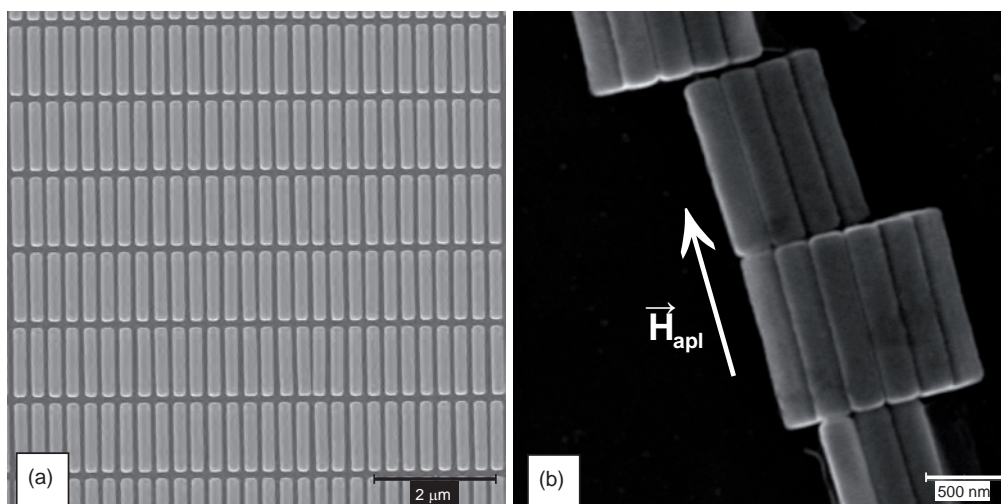
**Figura 5.2.** Imagen de microscopía óptica de microcintas de Tipo A liberadas en agua. Se muestra la frontera de la gota de agua y el eje de giro al aplicar un campo magnético externo.

### 5.1.2 Nanocintas: Tipo C.

La fabricación de las nanocintas requiere el uso de litografía electrónica debido a las limitaciones que presenta la litografía óptica para producir estructuras con dimensiones  $< 1 \mu\text{m}$ . De nuevo, las etapas del procesado y la optimización de los parámetros utilizados se detallan en el Apéndice B. Para conseguir la misma cantidad de material magnético que en el caso de las microcintas se requiere un procesado que optimice al máximo el área de crecimiento de las nanocintas y el tiempo requerido. Para ello se utilizó una resina de tipo positivo. Con este tipo de resina, el motivo litografiado fue el espaciado existente entre nanocintas. El haz de electrones barre líneas horizontales y verticales de forma continua. La máquina de litografía electrónica usada hace esta operación a la velocidad necesaria para dibujar una a una las nanocintas. Estas líneas expuestas al haz de electrones se debilitan y tras el revelado se obtienen nanocintas como las que se muestran en la figura 5.3(a). De este modo, en 10 horas de litografía, se consiguieron un número de motivos de resina necesarios para una cantidad de material magnético de  $1.02 \mu\text{g}$  por muestra, es decir, unos valores similares a los obtenidos en las microcintas de Tipo A y B.

Para verificar que la liberación de las nanocintas se realiza de forma adecuada y confirmar que estas nanocintas responden al campo magnético externo ( $H_{apl}$ ) se depositaron  $20 \mu\text{l}$  de agua con las nanocintas dispersas sobre un sustrato de Cu. Se

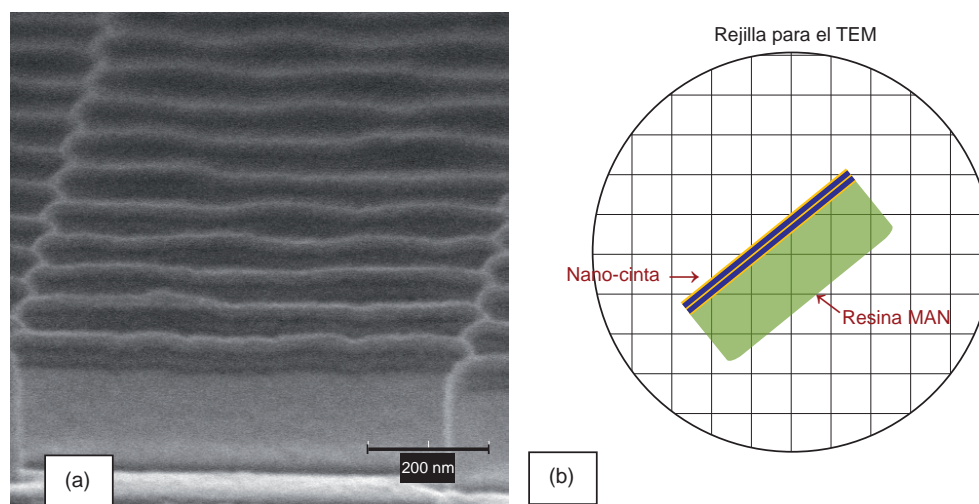
colocó un imán en la parte inferior del sustrato y se dejaron secar las gotas. La figura 5.3(b) muestra una imagen de SEM de las nanocintas sobre el sustrato de Cu. En esta imagen no se observan restos de resina y el campo magnético producido por el imán fue suficiente para alinear todas las cintas en una dirección. De este modo se confirmó que el procesado de las cintas Tipo C era el correcto.



**Figura 5.3.** Imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) de distintas etapas del procesado de cintas de Tipo C procesadas por medio de la resina PMMA. (a) Imagen de la serie ordenada tras el crecimiento por pulverización catódica por magnetron. (b) Imagen de las nanocintas una vez liberadas del sustrato. En la imagen se observa como cuando se aplica un campo magnético externo mediante un imán las nanocintas se orientan a lo largo de  $H_{apl}$  cuando se depositan sobre un sustrato de Cu.

Para confirmar que en la rutina de liberación y lavado de las micro/nanocintas se mantiene la heteroestructura Au / FeCo / Au / FeCo / Au realizamos un estudio de la composición de una nanocinta mediante Microscopía Electrónica de Transmisión (*Transmission Electron Microscope*, TEM). El equipo usado fue JEM 3000F, descrito en el Capítulo 2.

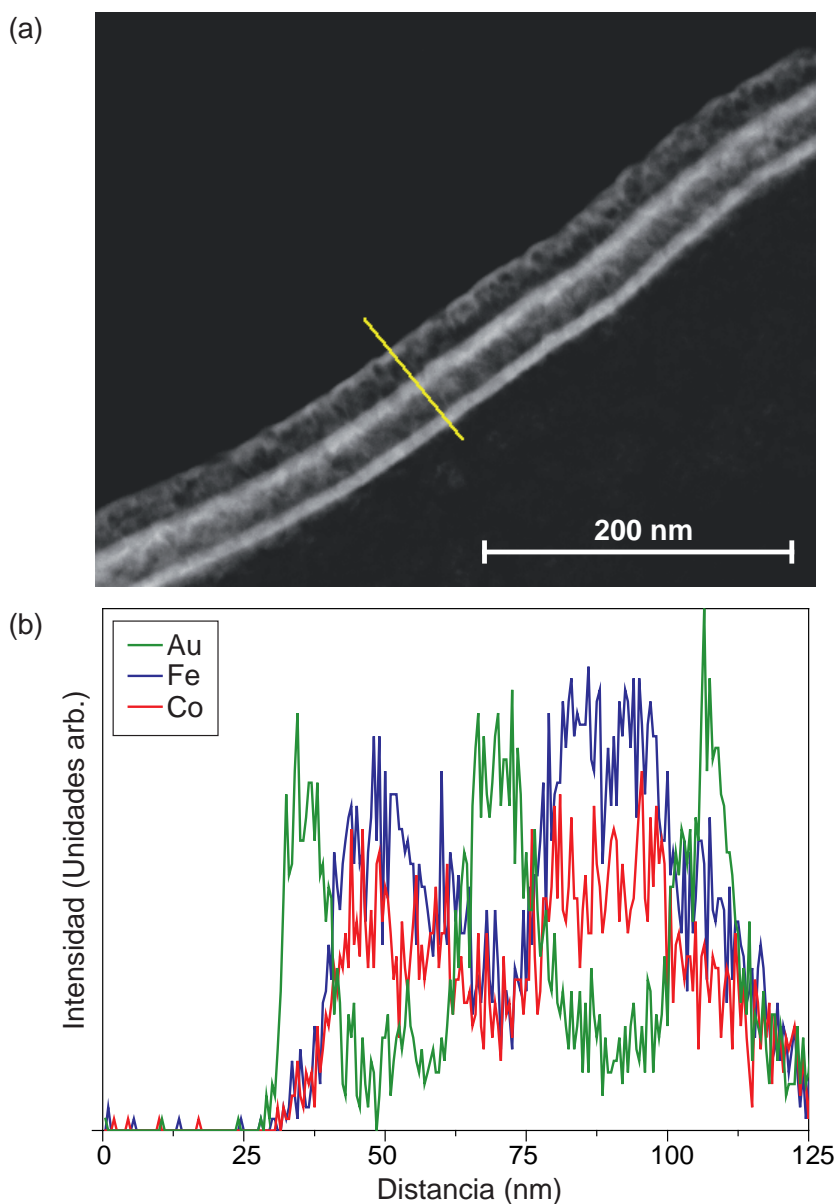
La observación por TEM de las capas que conforman una nanocinta conlleva la dificultad en la preparación de las muestras. Estas deben orientarse respecto al campo de trabajo del microscopio de forma que se observe el canto o lateral de la nanocinta y no la parte superior de ésta, como se ilustra en la figura 5.4(b). Para esta preparación de las nanocintas se ha cambiado el tipo de resina, en este caso se ha usado una resina negativa. Esta resina resiste al ataque húmedo realizado con acetona. La zona expuesta al haz de



**Figura 5.4.** (a) Imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) de la serie ordenada de cintas Tipo-C en perspectiva. Se observa el contraste que producen las distintas capas crecidas de Au y de FeCo sobre la resina MAN. (b) Ilustración de la orientación de una nanocinta sobre una rendija de TEM.

electrones endurece las resinas negativas. Para que la resina adquiriera mayor consistencia, una vez revelada, se realiza un recocido. La consistencia de la resina es tal que una vez crecido el material sobre ella (figura 5.4(a)), en la etapa de liberación del sustrato, la resina no es eliminada. Este hecho permite suspender las nanocintas crecidas junto con los restos de resina, formando una estructura compuesta. Este procesado no es válido para una aplicación biomédica, ya que la resina es tóxica para cualquier cultivo celular. Por tanto, el hecho de que la resina no se disuelva y permanezca pegada a la nanocinta es una ventaja a la hora de estudiar las capas que constituyen la estructura por medio del TEM. En la figura 5.4(b) se ilustra un esquema de cómo se dispone la nanocinta sobre la rendija del TEM. Se depositan unas gotas de acetona en las que están dispersas las nanocintas adosadas a la resina sobre una rendija de Cu. Dada la geometría que tiene el sistema formado por resina y nanocinta, al depositarse sobre la rendija de TEM, se orienta de tal forma que se puede identificar cada capa crecida por transmisión.

En la figura 5.5(a) se muestra una imagen TEM de campo oscuro realizada a una de las nanocintas crecidas mediante este procesado. Se observa claramente el contraste que ofrecen las capas externas y la capa intermedia que se corresponde con la presencia de Au en la estructura. Las capas más oscuras en la imagen se relacionan con las capas magnéticas de FeCo. Esta imagen confirma la presencia de las distintas capas que forman la nanocinta.



**Figura 5.5.** (a) Imagen de microscopía electrónica de transmisión (TEM) de una nanocinta en sección transversal. La línea amarilla representa el perfil de composición realizado. (b) Análisis de composición a lo largo de la sección transversal de la heteroestructura. Se muestra la formación de dos capas magnéticas de FeCo, la presencia de un separador de Au entre ambas así como al comienzo y al final de la bicapa magnética.

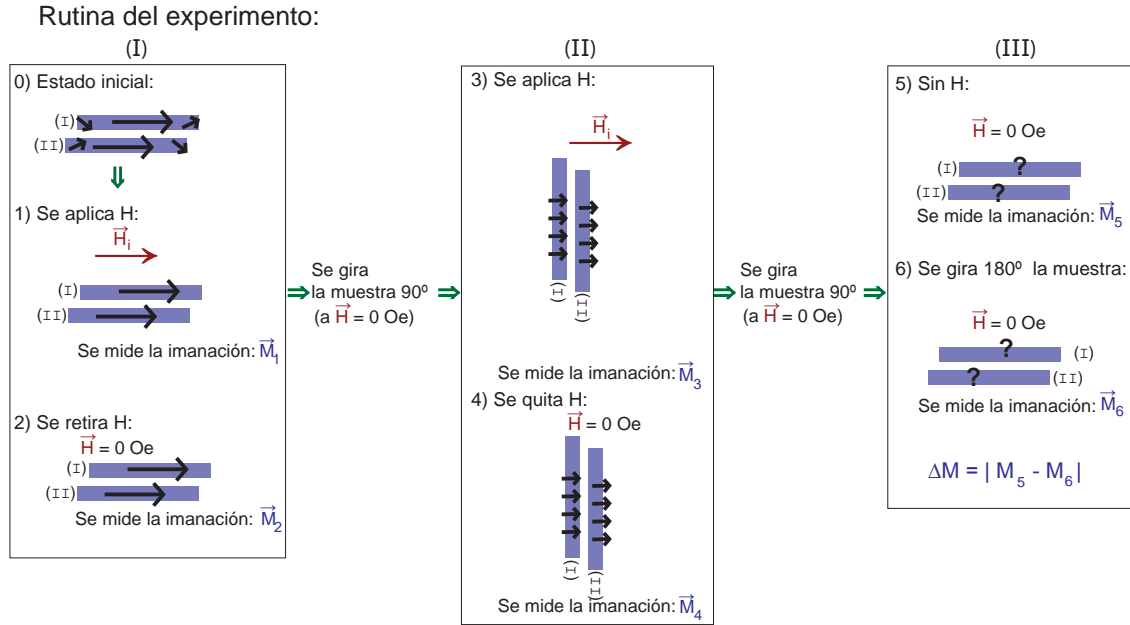
Además de la capacidad del microscopio para el estudio de la morfología, el equipo TEM utilizado tiene acoplados un detector de XEDS y un espectrómetro ENFINA. La

utilización conjunta de estos espectrómetros, junto con la unidad de STEM y los detectores de campo oscuro asociados, permiten llevar a cabo una caracterización química a nivel atómico. Se realizó un perfil de composición a lo largo de las distintas capas que forman la estructura para obtener de forma analítica la composición de cada capa a lo largo de la línea amarilla de la figura 5.5(a). La figura 5.5(b) muestra la presencia de Au al comienzo y al final de la heteroestructura así como en la parte intermedia. Esta capa actúa como separador para dos zonas en las que están presentes el Fe y el Co. El Fe se encuentra en una proporción algo mayor que la del Co, de acuerdo con la composición de  $\text{Fe}_{53}\text{Co}_{47}$ . De este análisis también se concluye que el espesor de cada capa magnética es similar y próximo a los 20 nm, el valor nominal de diseño de la estructura. Finalmente, no se observa difusión del Au en la capa de FeCo.

### 5.1.3 Estudio de los campos que inducen la desimanación de las nanocintas.

Una vez caracterizados los tres tipos de estructuras con las que se trabaja en este Capítulo es importante realizar un estudio de los campos desimandadores de las mismas. En concreto se estudian las estructuras de Tipo C, que por sus dimensiones presentarán estructuras mono-dominio (como se analizó en el Capítulo 4). Con este estudio se conocerán los valores de campo magnético externo para los cuales las capas que forman cada nanocinta orientan sus espines de forma antiparalela, produciendo el cierre del flujo magnético en la propia estructura. De este modo, la interacción magnética entre las cintas sería muy baja, favoreciéndose la dispersión de las cintas en un medio acuoso.

Las medidas fueron realizadas utilizando la técnica de Magnetometría de Muestras Vibrantes (*Vibrating Sample Magnetometer*, VSM). El estudio se realizó sobre dos muestras formadas por una serie ordenada en 2-D de nanocintas Tipo C, crecidas sobre un sustrato de Si. La separación a lo largo del eje largo permanece constante en ambas muestras ( $s_1 = 1000$  nm) (véase la figura 5.6). Se ha trabajado con dos series ordenadas en 2-D diferentes donde la separación entre las nanocintas adyacentes a lo largo del eje corto, ( $s_2$ ), fue de 540 nm y de 40 nm para cada muestra. En este experimento se ha seguido la misma nomenclatura que la del Capítulo 4. En la figura 5.6 se ilustra la rutina para obtener el campo desimanador para las nanocintas bicapa de FeCo. Cada rectángulo en morado, nombrado como (I) y (II), representa cada una de las dos capas magnéticas que forman la estructura bicapa. Las flechas negras ilustran la configuración de la imanación en cada estado.



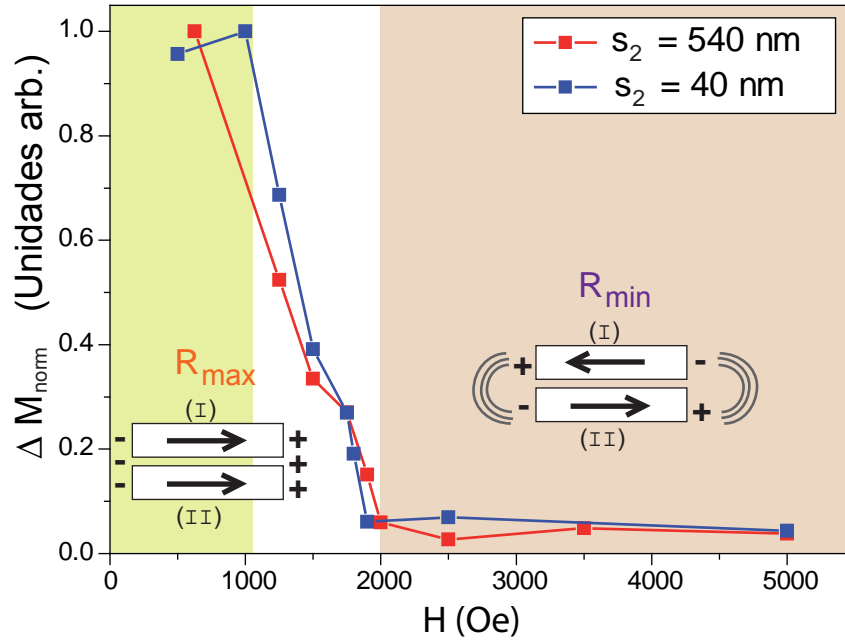
**Figura 5.6.** Rutina realizada para obtener el campo desimanador para las nanocintas de FeCo crecidas sobre un sustrato de Si(100).

Las estructuras formadas por una única capa magnética presentan un único campo de conmutación, tal y como se observó en el Apéndice A. Estas nanocintas no serían desimanadas con ningún campo magnético aplicado a lo largo del eje fácil, por tanto, el estado de remanencia cero sería imposible, favoreciendo que estas estructuras monocapa se aglomerasen con facilidad. Pero con una estructura bicapa si es posible conseguir el estado de remanencia cero. Las nanocintas bicapa pueden ser desimanadas aplicando el campo magnético apropiado a lo largo del eje fácil. Este campo debe ser mayor que el campo de conmutación de la primera capa, pero inferior al campo necesario para invertir la segunda capa. Este mecanismo es dependiente del ciclo de histéresis a lo largo del eje fácil.

Pero es posible desimanar las cintas bicapa mediante otra vía, aplicando un campo de saturación magnética a lo largo del eje difícil y retirando después el campo. Si el campo magnético aplicado está bien alineado con el eje difícil, la inversión magnética tiene lugar cuando la imanación rota en las dos capas en dirección opuesta. Cuando se retira el campo magnético, la imanación permanecerá antiparalela y por tanto con remanencia nula. Para conseguir este estado es necesario conocer el valor del campo magnético aplicado mínimo.

Este estudio se llevó a cabo con la siguiente rutina, ilustrada en la figura 5.6: I) se aplica un campo magnético de saturación a lo largo del eje fácil y se elimina después el





**Figura 5.7.** Diferencia de imanación entre dos configuraciones de la estructura obtenidas tras aplicar el campo magnético en la dirección perpendicular. Los valores próximos a cero indican que la configuración de la imanación entre las capas es anti-paralela, provocando el cierre del flujo magnético en la propia estructura. Los datos han sido normalizados a la imanación de saturación en cada caso.

campo, II) se aplica un campo magnético en el eje difícil ( $H_y$ ) y después se retira el campo, III) se mide la imanación que perduraba en el eje fácil ( $\Delta M_x$ ).

La figura 5.7 muestra los resultados de las medidas magnéticas realizadas en las dos muestras descritas después de aplicar un campo magnético a lo largo del eje difícil y retirando a continuación dicho campo. Los resultados muestran que para campos magnéticos por encima de 2000 Oe la remanencia es próxima a cero ( $R \sim 0$ ), es decir, la mayoría de las nanocintas fueron desimanadas. Para campos magnéticos menores de 2000 Oe se observó remanencia ( $R \neq 0$ ) y para campos magnéticos inferiores a 1000 Oe todas las nanocintas presentan remanencia máxima, es decir, ambas capas están saturadas con la imanación paralela.

De este estudio se deduce que es posible conseguir que las nanocintas presenten remanencia cero y la interacción magnética entre ellas sea muy baja, favoreciendo así la dispersión de las cintas en un medio acuoso. Tan solo es necesario que, una vez que las estructuras están liberadas en el medio líquido, se aplique un campo magnético que



sature las capas magnéticas que forman la estructura. Al estar libres en el medio, este campo puede generar la orientación de las nanocintas a lo largo de la dirección del campo magnético aplicado. Una vez saturadas, se retira el campo y se aplica una señal magnética en forma de pulso ( $> 2000$  Oe) en la dirección perpendicular al primer campo aplicado. El pulso debe ser lo suficientemente intenso para saturar la imanación a lo largo de eje difícil, pero lo suficientemente corto para no producir un giro de la estructura. Al finalizar el pulso, las capas magnéticas que constituyen cada nanocinta pasarán a un estado con la imanación antiparalela, es decir, remanencia cero en la estructura.

## 5.2 Cultivo celular.

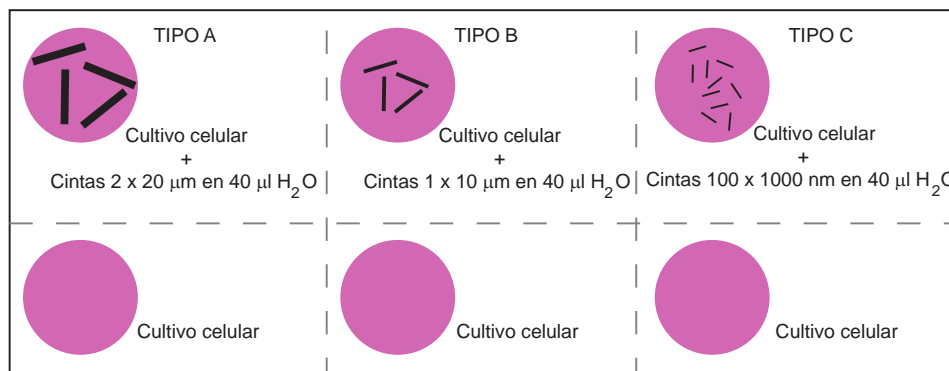
En este trabajo se ha utilizado como cultivo celular la línea 1321N1 (ECACC 86030402). Línea celular establecida a partir de un astrocitoma cerebral humano y por tanto formada por células de origen glial.

El medio de cultivo de esta línea es el *Dulbeccos modified Eagles médium*, *DMEM* (*Life Technologies*, 11966-025) complementado con 10 % de suero fetal bovino (FBS) (*Life Technologies*, 10082147), 2 mM de L-Glutamina (*Life Technologies*, 25030024), 100 U/ml de penicilina, 100  $\mu\text{g/ml}$  de estreptomycin (*Life Technologies*, 15140122) y 50  $\mu\text{g/ml}$  de gentamicina (*Life Technologies* 06690069).

Las células 1321N1 se han sembrado en pocillos de placas del tipo p96 (*Nunc Thermo Scientific*) de 8 mm de diámetro. Las células se sembraron a una densidad de 15.000 células/pocillo adhiriéndose al fondo de cada pocillo. Durante el tiempo de cultivo las células se mantuvieron a 37° C en 5 % de CO<sub>2</sub> y 95 % de humedad con 200  $\mu\text{l}$  de medio de cultivo en cada pocillo.

Las micro/nanocintas de FeCo se añadieron a las 24 horas de la siembra. En cada pocillo con cultivo celular se añadieron 40  $\mu\text{l}$  de H<sub>2</sub>O con las cintas magnéticas dispersas. Para la dispersión de las mismas se agitó el *eppendorf* utilizado para el almacenamiento de las cintas, durante 30 segundos en un agitador *vortex* a velocidad media. Se utilizó una placa multipocillo para cada frecuencia de trabajo. En cada placa se utilizaron tres pocillos p96, uno para cada tipo de cinta (cintas tipo A, tipo B y tipo C). Se duplicó una de las placas a modo de placa control la cual, no fue sometida a campo magnético externo. La figura 5.8 representa la disposición utilizada en cada placa multipocillo. Adyacente a cada pocillo con cultivo celular y cintas magnéticas se dejó un pocillo libre de material magnético pero con células como pocillo control. Tras añadir las 40  $\mu\text{l}$  de H<sub>2</sub>O con las

Distribución de los pocillos en la placa p96:



**Figura 5.8.** Representación esquemática de la distribución de los pocillos utilizados en la placa p96. Cada círculo rosa representa un pocillo con la línea 1321N1 en el medio celular. Los pocillos superiores de cada placa presentan los tres tipos de cintas con los que se trabaja en este capítulo. Los pocillos inferiores corresponden a los pocillos control de cada pocillo superior.

cintas magnéticas el cultivo se dejó en la incubadora durante 12 horas. Con este tiempo de incubación se garantizó que la sedimentación de las cintas en el pocillo tuviera lugar, pero que la población de células se mantuviera constante (cada 24 horas aproximadamente la población de células en el pocillo se duplican).

### 5.3 Localización de las nanocintas en el sistema in vitro.

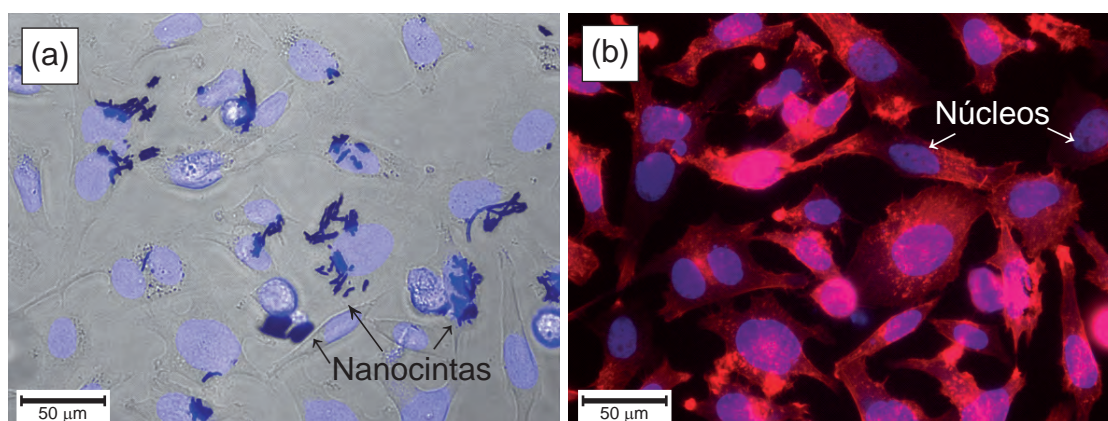
Cualquier tipo de nanoestructura utilizada en aplicaciones biomédicas requiere de un estudio previo de biocompatibilidad y de localización espacial de esta estructura en contacto con la célula. Por ello se realizó un estudio de la localización y la toxicidad de las cintas sin la aplicación del campo magnético externo.

Para conocer la posición de las cintas en el cultivo celular se realizó un estudio mediante microscopía confocal (LEICA TCS-SP8-AOBS, *Leica Microsystems*)<sup>142</sup> en el Centro de Biotecnología y Genómica de Plantas (UPM). El microscopio confocal permite realizar un perfil en profundidad mediante la captura de imágenes secuenciales de distintos planos focales. Cada imagen tomada tiene una profundidad de campo de 0.42  $\mu\text{m}$ .

Los pocillos de las placas p96 no son los indicados para el estudio con microscopía confocal por su geometría, por lo que el protocolo de preparación del sistema biológico

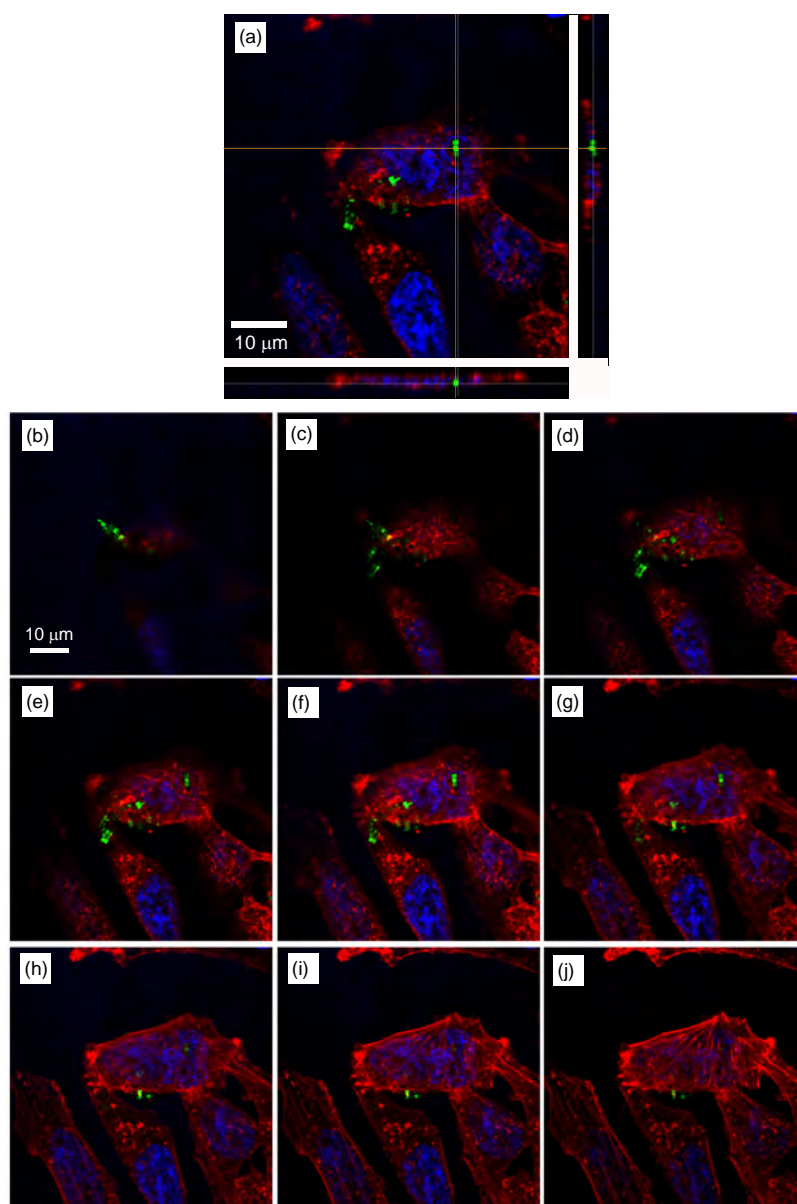
varía respecto del usado en los experimentos con campo magnético externo. En este experimento se usó la misma línea de células, (1321N1), las cuales fueron sembradas sobre un cubreobjetos de vidrio con una densidad celular de  $3 \times 10^4$  células/cm<sup>2</sup>. Se dejaron 24 horas en incubación antes de añadir nanocintas de Tipo C y una vez añadidas, se dejó 12 horas el sistema en la incubadora, para reproducir el protocolo usado en los experimentos con campo magnético. Posteriormente se fijaron las células con 4 % de formaldehído durante 15 min a temperatura ambiente. Luego se lavaron dos veces en tampón fosfato-salino (Phosphate Buffered Saline, PBS) antes de teñir las células para su localización con el microscopio. Por último, el citoesqueleto de la célula se tiñó con faloidina-TRITC ( $1 \mu\text{l}$  en  $500 \mu\text{l}$  de medio, 1:500) y el núcleo celular se contra-tiñó con ToPro-3 (1:500).

La figura 5.9 muestra el resultado de esta preparación del sistema biológico. En el panel (a) se muestra la superposición de la imagen en transmisión y la imagen, realizada con el filtro en azul para ver los núcleos celulares. En negro aparecen las cintas magnéticas depositadas. La imagen del panel (b) muestra la composición de dos imágenes, una de ellas tomada con el filtro rojo para ver el citoesqueleto y por tanto la morfología de las células y la otra con un filtro azul para determinar los núcleos celulares.



**Figura 5.9.** Imágenes de microscopía óptica del cultivo celular 1321N1 con nanocintas, tanto dispersas como aglomeradas sobre las células. (a) Superposición de las imágenes en transmisión, sin filtro para visualizar las nanocintas, y la imagen filtrada en azul donde resaltan los núcleos celulares teñidos con ToPro-3. (b) Composición de la imagen filtrada en rojo para observar el citoplasma celular marcado con Faloidina-TRITC y la imagen filtrada en azul de los núcleos celulares.

Las nanocintas se visualizan por la reflexión de la luz del láser utilizado sobre ellas. El



**Figura 5.10.** Imágenes de microscopía confocal de nanocintas de FeCo Tipo C recubiertas de glutaraldehído y células 1321N1. (a) Composición de veinte imágenes tomadas a distinta profundidad. En los laterales se observan las proyecciones ortogonales en  $x$  e  $y$  que permiten la localización de las nanocintas en las células. (b)-(j) Imágenes plano a plano desde la superficie de la célula hacia el plano de unión al cubreobjetos. La marca verde corresponde a una cinta Tipo C, en marcaje azul al núcleo celular y la tinción roja al citoplasma.

láser que se utiliza para ver las cintas es de Ar de  $\lambda = 488$  nm. Se excita y se recoge la señal a la misma  $\lambda$  (en modo reflexión).

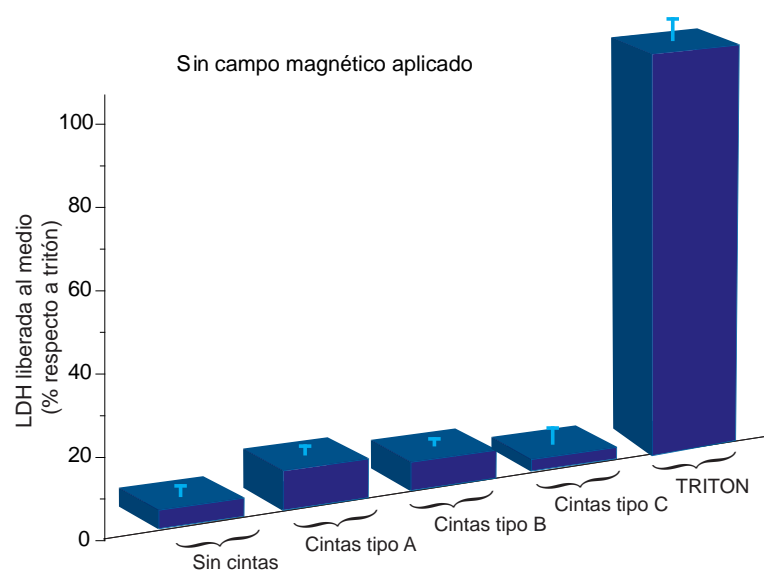
Se tomaron imágenes plano a plano, de forma secuencial, profundizando en cada imagen  $0.42 \mu\text{m}$  hasta llegar al fondo del cubreobjetos de vidrio sobre el que estaban las células adheridas. La figura 5.10(a) muestra la composición de todas las imágenes tomadas de un mismo campo. En la parte inferior y en un lateral se muestra la proyección ortogonal de la zona señalada en línea amarilla. En estos perfiles de profundidad se observa la acumulación de nanocintas interiorizadas en la célula debido a las 12 horas de incubación transcurridas. Las células sienten la presencia de las estructuras magnéticas sobre la membrana y mediante mecanismos de endocitosis engloba la cinta y la internaliza.

El resto de paneles que forman la figura 5.10 ilustra las imágenes de distintos planos; desde el menos profundo, (b), hasta el más profundo, (j) de la zona analizada. En el panel (b) se observa la existencia de cintas presentes sobre la membrana celular. Esto se concluye debido a que no hay señal del núcleo celular en la imagen, tan solo rastros de la membrana (tinte rojo). Por tanto, la disposición de las nanocintas en las células es doble. La mayor parte de ellas se interiorizan en las células, pero existe un porcentaje de estas nanocintas que se encuentran posadas sobre la membrana. Estas dos disposiciones de las estructuras magnéticas en la línea 1321N1 podría dar lugar a dos vías diferentes de muerte celular al aplicar el campo magnético externo.

Además, se observan células que presentan una acumulación de nanocintas en distintas zonas de las misma mientras que otras células no presentan ninguna cinta Tipo C sobre la membrana celular o interiorizadas. Finalmente, mediante el tinte con faloidina la disposición de los filamentos de actina de la membrana celular se hacen visibles. Gracias a esto se observa que todas las células tienen la misma morfología, presenten o no nanocintas en su interior o sobre ellas. La no adhesión de las cintas al portaobjetos vendría asociada con un cambio en la forma de la célula. El hecho de que una aglomeración de nanocintas no modifique la forma de las células es un resultado muy positivo. En ocasiones la presencia de estructuras sobre las células produce cambios en la morfología de ésta, generada a través de estímulos desde la membrana al núcleo. Estos cambios morfológicos pueden implicar modificaciones en la actividad celular e incluso producir la muerte de la célula.

## 5.4 Biocompatibilidad: Ensayo de liberación de la enzima lactato deshidrogenasa (LDH).

Para estudiar de forma cuantitativa la toxicidad de las cintas magnéticas en el cultivo celular y cuantificar la viabilidad celular antes de la aplicación de campo magnético, se realizó un ensayo que permite obtener la cantidad de enzima lactato deshidrogenasa (*lactate dehydrogenase*, LDH) liberada al medio de cultivo tras la muerte celular. La LDH es una enzima catalizadora, perteneciente a la categoría de las oxidorreductasas que se encuentra en órganos como el corazón, hígado, riñones, cerebro, pulmones y en numerosos tejidos del organismo, participando en el metabolismo energético anaeróbico. Esta enzima se libera al medio extracelular cuando se produce la destrucción de los tejidos. Por lo tanto, cuantificar la liberación de la enzima al medio de cultivo es un método simple de detección de citotoxicidad.<sup>143</sup>



**Figura 5.11.** Actividad enzimática de la lactato deshidrogenasa liberada al medio para un cultivo sin material magnético y para cultivos con los tres tipos de cintas magnéticas. El último cultivo corresponde al caso en el que se ha añadido TRITON para producir la muerte en el 100 % de las células.

El objetivo de este experimento es estudiar la biocompatibilidad de los tres tipos de cintas magnéticas utilizadas. Para ello, de la placa control se analizan los cuatro pocillos siguientes: un pocillo con células pero sin cintas (pocillo control), y tres pocillos cada uno de ellos con un tipo de cintas (A, B o C). La detección de la enzima LDH se realiza

mediante el kit de citotoxicidad (Roche 11644793001).<sup>144,145</sup> Se extraen de cada pocillo 100  $\mu$ l de sobrenadante y se incuban con 50  $\mu$ l de la mezcla de sustratos del kit durante 30 minutos a temperatura ambiente. La actividad de la enzima LDH se determina mediante una reacción enzimática acoplada. Durante dicha reacción, la sal de tetrazolio se reduce a formazán. La reacción enzimática se detiene añadiendo 50  $\mu$ l de la solución stop del kit. El cromógeno formazán resultante se cuantifica mediante espectrofotometría a una longitud de onda de 490nm (BioTek Instruments SN 266978). Se ha utilizado para el análisis el *software* Gen5 2.00, Biotek.

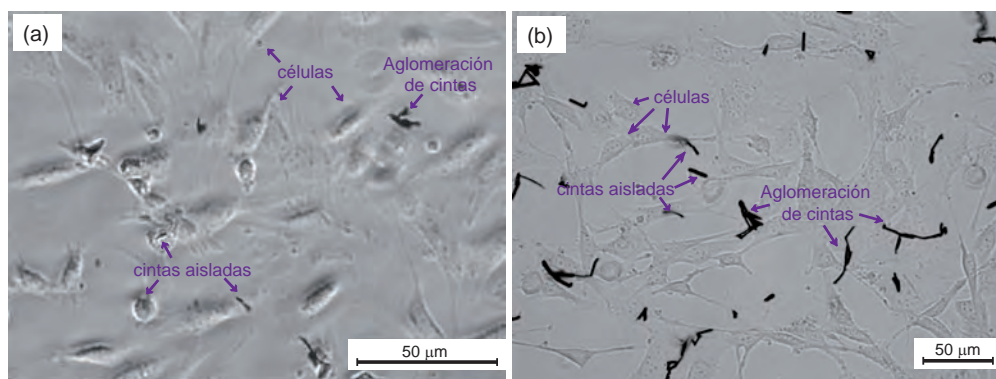
Para obtener la máxima actividad enzimática de LDH en un pocillo con la misma densidad celular que los cuatro anteriores pero sin material magnético, se añadieron 100  $\mu$ l de TRITON X-100 al 1 % durante 30 min. Este detergente permeabiliza la membrana celular, de modo que toda la enzima LDH presente en la célula se expulsa al medio de cultivo. Este proceso está asociado con un cambio de color en el sobrenadante. El 100 % de muerte celular presente en este pocillo se utiliza para normalizar los resultados obtenidos en los cuatro pocillos de la placa.

En la figura 5.11 se muestran los resultados de este test de toxicidad de las cintas mediante un diagrama donde se compara la actividad enzimática de la LDH en el medio de cultivo de las células sometidas a los diferentes tratamientos. Todos los porcentajes están expresados respecto al pocillo con TRITON. No se observan diferencias significativas entre los resultados de los distintos pocillos estudiados. Las muestras sin citas magnéticas presentan un 5 % de muerte, que es un porcentaje similar al encontrado en el pocillo con citas del Tipo B, algo inferior al obtenido con las cintas del tipo A y algo superior al mostrado en las cintas nanométricas de tipo C. En cualquier caso, todos ellos inferiores al 11 %. Por tanto, podemos concluir que los resultados obtenidos reflejan la nula o muy baja toxicidad de las cintas magnéticas. Las capas de Au crecidas para recubrir la estructura bicapa de FeCo / Au / FeCo son las responsables de esta ausencia de toxicidad de las cintas en contacto con las células. Esta propiedad es esencial para poder utilizar las cintas en aplicaciones biomédicas.

## 5.5 Tratamiento magnético aplicado a las células *in vitro*.

El tratamiento magnético para inducir la muerte celular se realiza tras 12 horas de incubación. Antes de este experimento se realizó la comprobación con el microscopio óptico (Leica DMIRB) del estado de los pocillos con microcintas, para confirmar la presencia de cintas sobre las células, ver su aglomeración y comprobar el estado de las células. La

figura 5.12 muestra dos imágenes realizadas por el microscopio óptico donde se muestra el fondo de los pocillos. En ellos se observa la línea 1321N1 de células y las cintas, tanto sueltas como aglomeradas en algunas zonas.



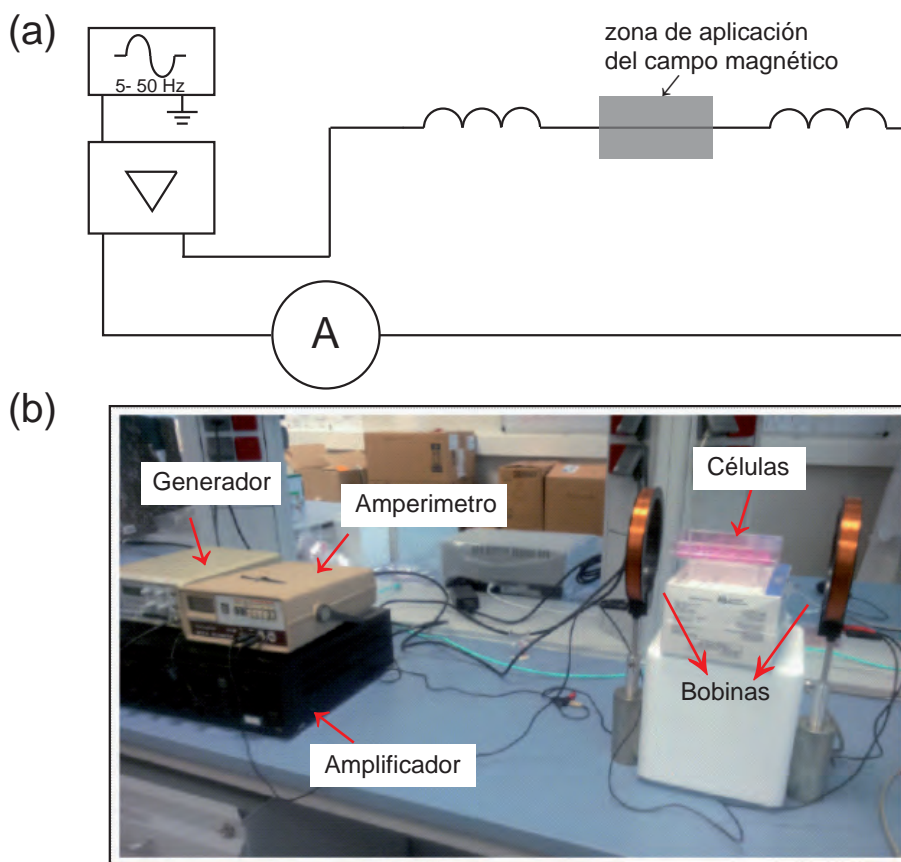
**Figura 5.12.** Imágenes de microscopía óptica de fondo de los pocillos tras introducir 40  $\mu\text{l}$  de  $\text{H}_2\text{O}$  y las microcintas de (a)  $1 \times 10 \mu\text{m}$  y de (b)  $2 \times 20 \mu\text{m}$ . Se señalan mediante flechas las células con las que se trabaja y las microcintas presentes tanto de forma aislada como aglomeradas entre sí.

La figura 5.13(a) muestra un esquema del sistema experimental. El campo magnético externo se generó mediante un generador de señal alterna sinusoidal, un amplificador de señal y dos bobinas colocadas en serie. De este modo, se crea un campo magnético alterno entre las bobinas en la dirección perpendicular al plano de las bobinas. La intensidad de corriente se midió mediante un amperímetro ( $I \sim 2 \text{ A}$ ) y la señal de campo magnético se obtuvo mediante una sonda Hall. La frecuencia de la señal se varió en cada experimento, realizando el tratamiento para las frecuencias de 5, 15, 25 y 50 Hz. La posición de la placa se muestra en la fotografía de la figura 5.13(b).

Después de analizar el estado del sistema, se colocó la placa en el sistema generador del campo magnético. Se aplicó un campo magnético de 1.0 mT durante 4 horas en la zona donde se posicionaron los pocillos. De experimentos preliminares se determinó que este tiempo de aplicación de campo magnético era el mínimo necesario para observar muerte celular. La placa control se sacó de la incubadora durante las 4 horas del tratamiento de modo que estuviera bajo las mismas condiciones que la placa sobre la que se aplicó el campo. Tras el tratamiento magnético a baja frecuencia se volvió a meter la placa control y la placa de trabajo en la incubadora a  $37^\circ \text{C}$  5 % de  $\text{CO}_2$  y 95 % de humedad durante 4 horas para garantizar que los procesos relacionados con la muerte celular se desencadenaban.

Para ver el proceso a tiempo real que tiene lugar en los pocillos bajo la acción del





**Figura 5.13.** (a) Esquema del circuito utilizado para el tratamiento realizado a las células 1321N1. Consta de un generador de corriente alterna de señal sinusoidal, un amplificador, dos bobinas en serie y un amperímetro para medir la corriente de trabajo. (b) Fotografía del montaje experimental del sistema utilizado para producir la muerte de las células presentes en los pocillos con la aplicación de un campo magnético externo y la respuesta de las micro/nanocintas a este campo.

campo magnético se colocó la placa con células y microcintas Tipo A en un microscopio óptico Leica DMIRB equipado con una cámara digital Leica DC100. Se aplicó un campo magnético similar al del experimento y se observó de forma directa la respuesta de las microcintas al campo alterno. Tras variar la frecuencia en el rango de trabajo se observaron dos comportamientos diferentes de las microcintas. Un porcentaje alto de ellas no se movían bajo la influencia del campo magnético mientras que otras estaban fijas por un extremo de la estructura a la célula y se movían según la frecuencia aplicada. Además se observó como al incrementar la frecuencia, el movimiento de las cintas aumentaba. El

hecho de que las cintas no respondan al campo magnético externo es un indicador de que existen cintas internalizadas o pegadas sobre la célula tras las 12 horas de incubación.

## 5.6 Muerte celular: necrosis y apoptosis.

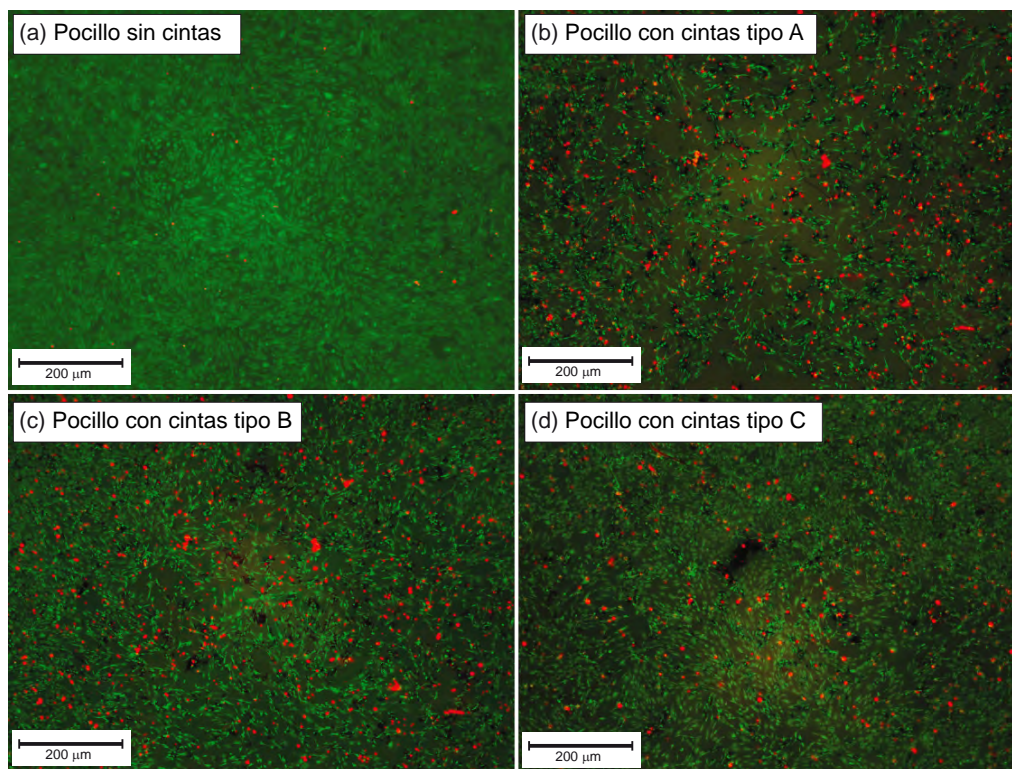
Tras el estudio de localización de las cintas en el cultivo celular y el ensayo positivo de toxicidad, a continuación se desarrollarán los resultados obtenidos de muerte celular vía necrosis y vía apoptosis. Este estudio se ha llevado a cabo en función del tipo de cinta magnética y de la frecuencia de la señal magnética.

### 5.6.1 Análisis de la muerte celular mediante ensayo de calceína-acetometoxy (calceína AM) / Ioduro de propidio (IP).

En primer lugar se estudió la muerte celular vía necrosis producida por los tres tipos de cintas al aplicar un campo magnético externo durante 4 horas, tal y como se describió en la sección anterior. El ensayo de calceína-acetometoxy (calceína AM) / Ioduro de propidio (IP) es un método que proporciona información de esta clase de muerte celular. Este método consiste en un doble marcaje de las células. Por un lado la calceína AM no fluorescente se convierte en calceína verde fluorescente tras la hidrólisis del enlace acetometil ester por las esterasas intracelulares en las células vivas. Por otro lado, el IP es un agente intercalante que se une a los ácidos nucleicos de todas las células, pero que es impermeable a la membrana celular intacta. Por tanto solo marca células con la membrana celular dañada y por tanto muertas. Esta molécula fluorescente tiñe únicamente las células muertas ya que no es permeable a las células vivas.<sup>146,147</sup>

Tras haber aplicado el campo magnético externo durante 4 horas, en cada pocillo de la placa tratada se añade una solución en medio de cultivo que contiene 1  $\mu$ M calceína-AM y 2  $\mu$ M IP. Se dejó incubando durante 15 min a 37° C en atmósfera húmeda. Tras ese tiempo, se analizó la fluorescencia emitida por las sondas utilizando un microscopio invertido Leica DMIRB equipado con una cámara digital Leica DC100. La calceína AM se excita a una longitud de onda de 495 nm y se recoge la fluorescencia emitida a  $\lambda = 515$  nm (verde). La IP por el contrario tiene  $\lambda_{excit} = 535$  nm y  $\lambda_{emis} = 617$  nm (rojo). De este modo, con los filtros correspondientes y el *software* de captura Leica Application Suite, (LAS v 3.6) se recoge la emisión de ambas sondas para cada pocillo por medio de imágenes ópticas.

En la figura 5.14 se muestran cuatro imágenes a bajos aumentos obtenidas tras el tratamiento de campo magnético a una frecuencia de 15 Hz para la placa con pocillo

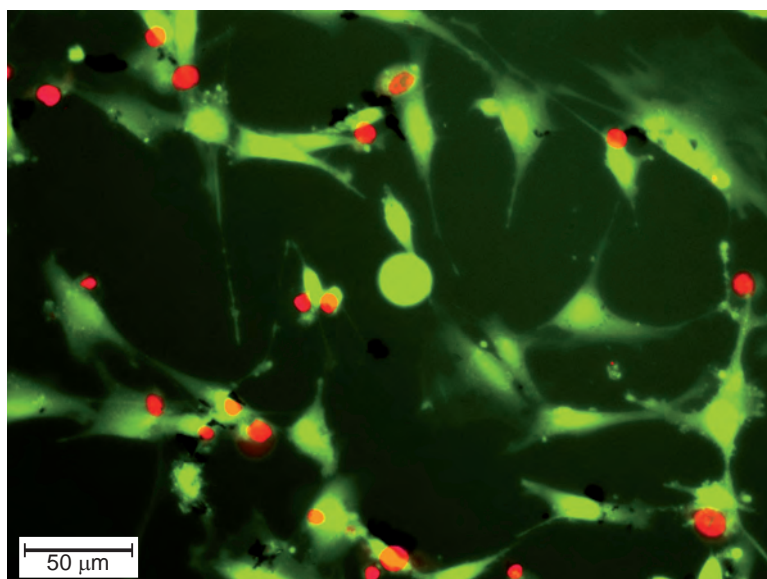


**Figura 5.14.** Imágenes de microscopía óptica tras la aplicación del tratamiento magnético a 15 Hz para los pocillos: (a) células sin cintas, (b) células con cintas Tipo A, (c) células con cintas Tipo B y (d) células con cintas Tipo C. Las células han sido marcadas con calceína-AM / Ioduro de propidio (IP) para estudiar la necrosis presente en cada pocillo.

sin cintas magnéticas y con cintas tipo A, B y C. La señal en rojo corresponde a la muerte celular dentro del cultivo, mientras que la señal en verde corresponde a las células vivas presentes. Una inspección visual a estos aumentos muestra que el pocillo sin cintas magnéticas presenta una muerte muy baja y claramente menor que la observada en el resto de pocillos en los que existen cintas.

Para el análisis cuantitativo de la muerte celular se realizaron una media de doce imágenes a mayores aumentos por duplicado (con el filtro rojo y el filtro verde) para formar la superposición de ambas imágenes, tal y como se muestra en la figura 5.15. Se realizó este estudio en las zonas del pocillo en las que se observó un mayor número de cintas. Se descartaron del análisis los bordes de los pocillos. Estas zonas no son representativas ya que en ellas la densidad de las cintas es menor.

En la figura 5.16 se cuantifican los resultados obtenidos para los tres tipos de cintas

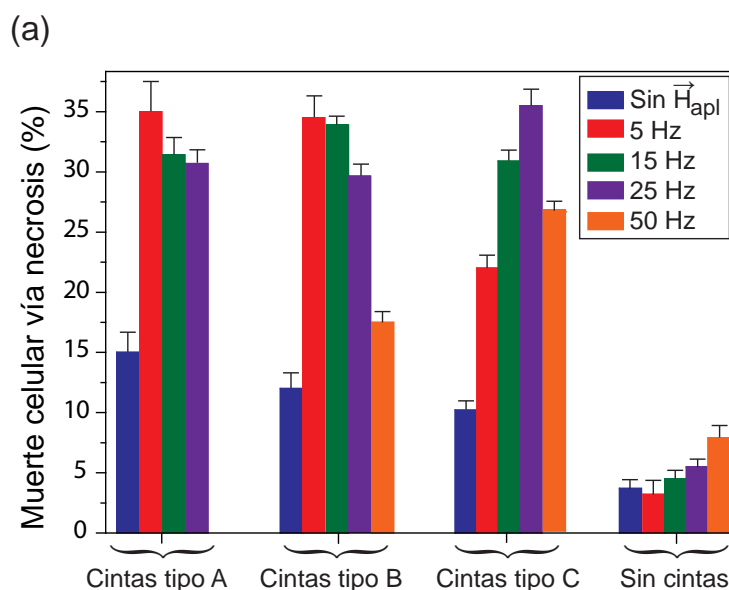


**Figura 5.15.** Imagen de microscopía óptica con el aumento usado para el cálculo de células muertas. Las células han sido marcadas con calceína-AM / Ioduro de propidio (IP) para estudiar la necrosis presente en cada pocillo tras la aplicación del tratamiento magnético a 15 Hz. En este pocillo se han usado cintas Tipo B.

y para las cuatro frecuencias con las que se ha trabajado (5Hz, 15Hz, 25Hz y 50Hz). Se utilizó el *software* Image J para el conteo de las células vivas y muertas. Los resultados se expresan en porcentaje de células muertas sobre el total de células analizadas. En el pocillo control, con células sin cintas magnéticas, se observa que la aplicación de un campo magnético de 1 mT en el rango de frecuencias de 5 a 50 Hz no produce una muerte significativa. Aunque la muerte celular aumenta a medida que la frecuencia sube, nunca supera valores  $\sim 8\%$ . Estos porcentajes son similares a los obtenidos en el ensayo de toxicidad, por lo que estas muertes entran dentro del porcentaje esperado y podemos concluir que no están relacionados con la aplicación del campo magnético.

Los resultados obtenidos en la placa de control (no expuesta al campo magnético) se corresponden con las barras azules de la figura 5.16(a). En este caso el porcentaje de muerte es similar al ensayo realizado con la enzima LDH, y confirma por tanto la baja toxicidad de las cintas añadidas al cultivo.

En el resto de pocillos con cintas se produce un porcentaje de muerte celular que varía entre el 20% y el 32% en función de tipo de cinta y la frecuencia utilizada. La frecuencia para la que se alcanzan los mayores porcentajes de mortalidad depende de las dimensiones de las cintas. Se obtiene una mortalidad máxima (mayor del 35%) en



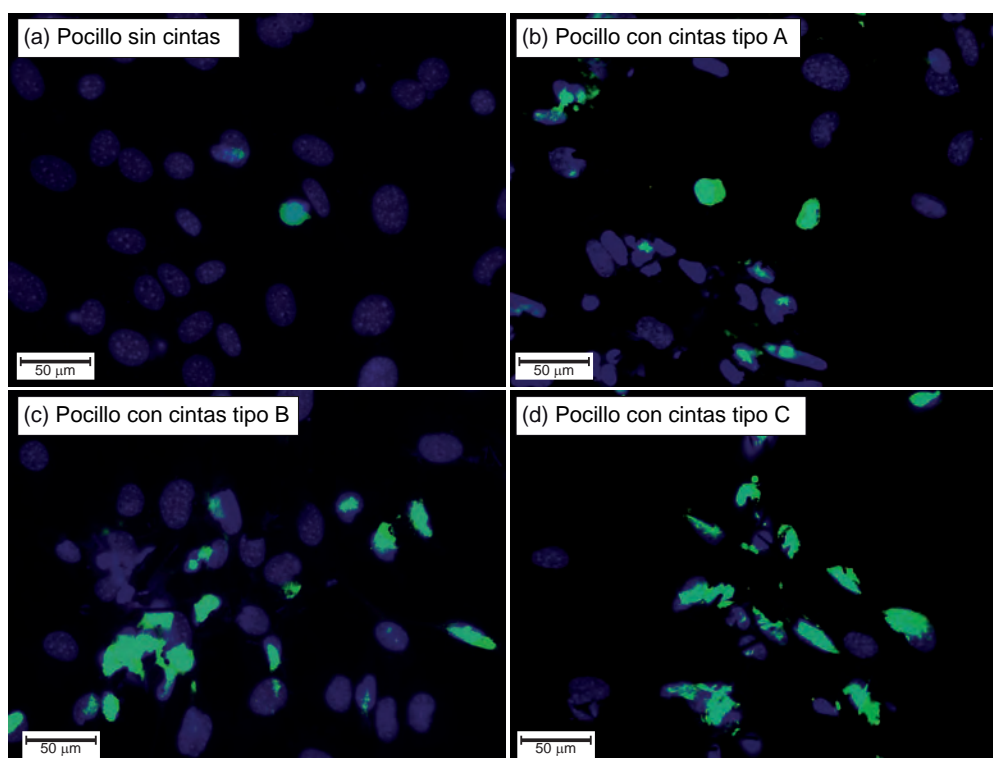
**Figura 5.16.** Diagrama donde se muestra el porcentaje de mortalidad máximo en función de la frecuencia y del tipo de cinta magnética obtenidos a partir ensayo de calceína-acetometoxy (calceína AM) / Ioduro de propidio (IP).

nanocintas tipo C para 25 Hz de frecuencia. Para cintas micrométricas (tanto del Tipo A como del B), la máxima mortalidad ocurre para 5 Hz de frecuencia. La frecuencia con la que se obtiene mayor mortalidad de las células se desplaza a mayores frecuencias al disminuir las dimensiones de las cintas. El valor de máxima mortalidad se alcanza para 25 Hz. No se ha trabajado con otras frecuencias más altas dado que para una frecuencia de 50 Hz los resultados obtenidos no mejoran el porcentaje de muerte celular.

El hecho de que la frecuencia que provoca mayor muerte celular dependa del tamaño de las cintas es un resultado interesante que puede tener aplicaciones relevantes. Si se funcionalizara cada tipo diferente de cinta de manera distinta, de manera que cada tipo de cinta en función de sus dimensiones se pose sobre un tipo de célula, se podría seleccionar la muerte de un tipo determinado de célula únicamente modificando la frecuencia del campo magnético aplicado.

### 5.6.2 Análisis de la muerte celular mediante ensayo de TUNEL: Fluoresceína / Hoechst 33342.

La aplicación del campo magnético sobre las micro/nanocintas de FeCo puede producir también la muerte de las células vía apoptosis. Con el ensayo descrito en el apartado 5.6.1 no es posible detectar las células muertas por apoptosis ya que el yoduro de propidio no es un marcador para este tipo de muerte celular. Para observar el efecto consecuencia de la apoptosis se utiliza el Kit-TUNEL S7160 (*Apop Tag*).<sup>148, 149</sup> Cuando se desencadena la apoptosis celular se produce la fragmentación del ADN (ácido desoxirribonucleico) de la propia célula. Los extremos resultantes de la fragmentación de la cadena del ADN pueden marcarse con una molécula fluorescente, en este caso la fluoresceína. De este modo se pueden identificar aquellas células que han sufrido la fragmentación del ADN.<sup>150, 151</sup>



**Figura 5.17.** Imágenes de microscopía óptica tras la aplicación del tratamiento magnético a 25 Hz para los pocillos: (a) control con células sin cintas (b) con células con cintas Tipo A (c) con células con cintas Tipo B y (d) con células con cintas Tipo C. Los núcleos de las células apoptóticas aparecen marcados en verde. Los núcleos de todas las células del cultivo aparecen marcados con Hoechst 33342 (azul).

El protocolo para la realización de este ensayo fue el siguiente. En primer lugar se

fijaron las células con paraformaldehído al 1 % durante 10 min a temperatura ambiente. A continuación, se lava en dos ocasiones cada pocillo en tampón fosfato-salino (*phosphate buffered saline*, PBS) y después se fija con etanol-acético (2:1). Por último, una vez fijadas las células se añade 50  $\mu$ l de fluoresceína para producir el cromógeno que tiñe de verde los núcleos de ADN fragmentado. Se contra-tiñe con el agente intercalante Hoechst 33345 (50  $\mu$ l) todos los núcleos presentes, ya que este agente se intercala en los ácidos nucleicos marcando el ADN, fragmentado o no.

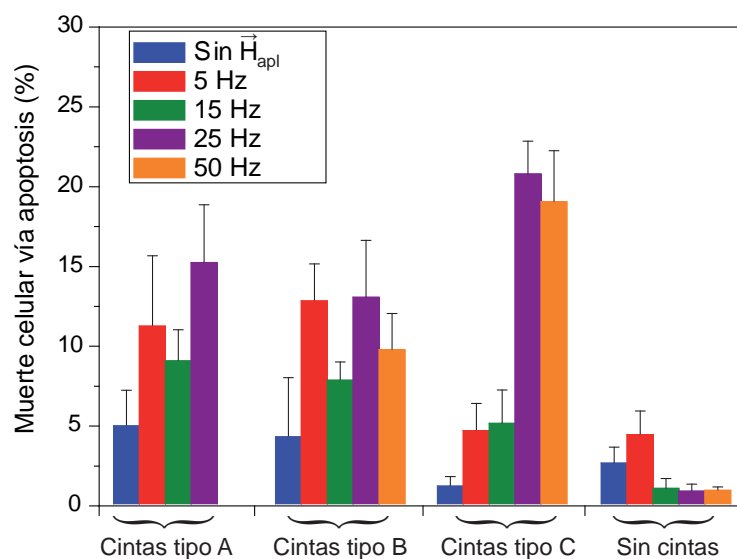
Al igual que en el ensayo de calceína y yoduro de propidio en el que se analiza la necrosis en las células, en este estudio también se observa la fluorescencia emitida por las sondas utilizando un microscopio invertido Leica DMIRB equipado con una cámara digital Leica DC100. La figura 5.17 muestra la composición de las imágenes con filtro azul y verde para observar el Hoechst y la fluoresceína respectivamente. Se realizaron una media de doce imágenes con un aumento de X20 por duplicado (con el filtro verde y el filtro azul) en cada pocillo, cada una de ellas correspondiente a una zona del pocillo en la que se observó un mayor número de cintas. Nuevamente se descartaron los bordes de los pocillos. Los resultados de los conteos de células en apoptosis se expresaron también en porcentaje de células muertas sobre el total de células analizadas. Las imágenes de la figura 5.17 corresponden al tratamiento de campo magnético a una frecuencia de 25 Hz para la placa con pocillo sin cintas magnéticas y con cintas tipo A, B y C. En este caso la señal en verde muestra los núcleos celulares en los cuales se ha producido la fragmentación del ADN y por tanto la muerte por apoptosis. La señal en azul indica la presencia de todos los núcleos celulares en la zona analizada.

El porcentaje de células muertas vía apoptosis con respecto a la población celular total se ha representado en la figura 5.18. Los pocillos control que no presentan cintas magnéticas muestran un porcentaje de muerte celular muy bajo ( $< 5\%$ ). De nuevo, la aplicación de un campo magnético externo de 1 mT a unas frecuencias del orden del Hz no produce por sí sola la muerte celular.

A diferencia del caso anterior, en este ensayo no se observa relación entre las dimensiones de las cintas magnéticas y las frecuencias aplicadas. Para las cintas de tamaño micrométrico el mayor porcentaje de muerte vía apoptosis celular es de  $\sim 15\%$  y se encuentra para frecuencias de 25 Hz. No se observan cambios significativos dentro del error entre las cuatro frecuencias estudiadas.

Para el caso de las nanocintas los resultados son claramente distintos. Para campos magnéticos con frecuencias  $< 25$  Hz, la muerte celular presente no es significativa. De





**Figura 5.18.** Resultados del ensayo de fluoresceína / Hoechst 33342 función de la frecuencia y del tipo de cinta magnética.

hecho, los porcentajes son similares a los obtenidos en los pocillos sin cinta, resultando esta frecuencias poco apropiadas para producir la muerte celular vía apoptosis para cintas con dimensiones nanométricas. Por el contrario, para frecuencias entre 25 Hz y 50 Hz el porcentaje de muerte presente en estos pocillos es del 20 %. Se obtienen los mejores resultados para una frecuencia del campo magnético aplicado de 25 Hz. Para frecuencias mayores, los porcentajes de muerte celular no mejoran.

### 5.6.3 Mecanismos de muerte celular.

En general, los resultados obtenidos de muerte por apoptosis son más bajos que los obtenidos en necrosis. Esto se puede deber a que el porcentaje de cintas interiorizadas en las células es mayor que el de cintas sobre la membrana celular. Como se analizó en la sección 5.3, en el momento de aplicar el campo magnético externo, las cintas se encuentran en dos zonas diferentes de la célula: en el interior o el exterior de la célula. Este hecho conlleva dos posible mecanismos de muerte celular.

Aquellas cintas que se encuentran interiorizadas pasan al lisosoma. Este orgánulo subcelular es el encargado de la digestión de cualquier partícula ingerida por la célula. Al aplicar el campo magnético externo las cintas magnéticas responden mecánicamente



rompiendo estos orgánulos. Esta ruptura produce la liberación al citoplasma de las enzimas presentes en el lisosoma desencadenando la muerte celular denominada necrosis.

Por otro lado, las cintas que no han sido interiorizadas por la célula se encuentran presentes sobre la membrana celular o en las mitocondrias (orgánulo citoplasmático). La aplicación del campo magnético produce la respuesta de las cintas a modo de vibración mecánica. Si estas cintas magnéticas están sobre la membrana celular estos estímulos mecánicos generan señales intracelulares que desencadenan la muerte celular vía apoptosis. Si estas cintas se encuentran localizadas en las mitocondrias la vibración de estas estructuras genera la formación de poros en la membrana por los cuales se introduce calcio del cultivo celular al interior de la célula produciendo también su muerte apoptótica.

Dado que no se han estudiado las mismas zonas dentro de cada pocillo en los dos ensayos realizados de muerte celular (Calceína/IP y TUEL), no se puede obtener la muerte total mediante la suma de las muertes por ambos mecanismos (necrosis y apoptosis). Pero si se puede afirmar que las células mueren o por necrosis o por apoptosis, excepto un porcentaje residual que muere por factores ajenos al experimento.

El tipo de protocolo utilizado para la localización de las cintas no permite establecer una relación directa entre la localización de las cintas magnéticas y el tipo de muerte celular presente en cada pocillo. Este protocolo es destructivo para las células, por lo que antes de realizar el tratamiento magnético a bajas frecuencias no es posible conocer la localización de las cintas. Una posible forma de conocer dicha localización sería modificando el tiempo de incubación. En este estudio, este parámetro no ha sido modificado. Si se reduce el tiempo de incubación de 12 horas a varios minutos es muy probable que las células no hayan comenzado con los mecanismos de internalización de las cintas, por lo que se podría considerar que todas las cintas se encuentran sobre la membrana.

## 5.7 Conclusiones.

En este capítulo se ha presentado el estudio *in vitro* de la toxicidad de micro-nanocintas magnéticas bicapa de FeCo y la capacidad de producir muerte celular (vía necrosis y apoptosis) de las mismas mediante campos magnéticos a baja frecuencia (5, 15, 25 y 50 Hz) en cultivos celulares de la línea 1321N1.

Se han fabricado tres tipos de estructuras:

-Tipo A: Cintas de  $2\ \mu\text{m} \times 20\ \mu\text{m}$ .

-Tipo B: Cintas de  $1\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ .

-Tipo C: Cintas de  $100\ \text{nm} \times 1000\ \text{nm}$ .

Los tres tipos de cintas tienen la misma geometría rectangular, relación de aspecto 1:10 y están constituidas por dos capas magnéticas de FeCo del mismo espesor separadas por una capa no-magnética de Au y recubiertas a su vez por Au.

- A diferencia de otros estudios realizados previamente, se han obtenido resultados de muerte celular sin funcionalizar las cintas. La no necesidad en la funcionalización de las estructuras hace que la producción sea más rápida y todo el proceso menos complejo.
- Se ha realizado un estudio de los campos desimanadores necesarios para que las nanocintas presenten remanencia cero. Esto puede utilizarse para desimanarlas en el medio acuoso mediante la aplicación de un pulso de corriente perpendicular al eje largo de las cintas, favoreciendo así la dispersión de las cintas en un medio acuoso.
- Se ha realizado un estudio de toxicidad de las cintas magnéticas a través de un ensayo de LDH. Las capas de Au crecidas para recubrir la estructura bicapa de FeCo / Au / FeCo además de evitar la oxidación de la estructura, las hace no tóxicas en contacto con las células estudiadas.
- Se ha observado que la disposición de las micro/nanocintas en las células es doble. Estas dos localizaciones de las estructuras magnéticas generan dos caminos posibles de muerte celular al aplicar el campo magnético externo. Tras las 12 horas de incubación la mayor parte de ellas han sido interiorizadas por las células, pero existe un porcentaje de estas micro/nanocintas que se encuentran posadas sobre la membrana.
- El ensayo de calceína-acetometoxy (calceína AM) / Ioduro de propidio (IP) ha

mostrado el porcentaje de muerte vía necrosis. Este porcentaje de muerte celular oscila entre el 20 % y el 32 % en función de tipo de cinta y la frecuencia utilizada. Se alcanza mayor porcentaje de mortalidad a mayores frecuencias a medida que las dimensiones de las cintas magnéticas disminuye.

- El ensayo TUNEL ha mostrado el porcentaje de muerte vía apoptosis presente en cada pocillo estudiado. Este porcentaje de muerte celular oscila entre el 10 % y el 25 % en función de tipo de cinta y la frecuencia utilizada. No se ha obtenido una relación entre las dimensiones de las cintas y las frecuencias de trabajo para las microcintas. Los resultados obtenidos para las cintas Tipo C han sido un 40 % mejores que los observados para las cintas de Tipo A y B. La frecuencia a la que se produce mayor muerte celular para el caso de las nanocintas (Tipo C) ha sido de 25 Hz.
- No se ha podido establecer una relación directa entre la localización de las cintas magnéticas y el tipo de muerte celular presente en cada pocillo, ya que el protocolo usado para la localización de las cintas es destructivo para las células.
- A la vista de esta relación entre el tamaño de las cintas y la frecuencia a la que se produce mayor muerte celular sería posible diseñar un mecanismo de muerte selectiva, mediante el control de la frecuencia del campo magnético aplicado y las dimensiones de la cinta magnética.

## Capítulo 6

## Conclusiones

A continuación se exponen los resultados más relevantes de este trabajo. El conocimiento adquirido con las películas delgadas de FeCo ha servido para fabricar micro y nanoestructuras con diversas aplicaciones, algunas de ellas con su utilidad verificada en este trabajo.

En primer lugar, se han crecido **películas delgadas de FeCo** de 20 nm mediante pulverización catódica por magnetrón. Se ha trabajado con diferentes presiones de Ar, flujos de entrada, tipos de fuente de potencia y potencias de crecimiento. Se ha analizado cómo estos parámetros influyen en las propiedades magnéticas, observándose grandes cambios. Se ha examinado el origen de estos cambios mediante una caracterización morfológica y estructural a escala atómica.

En condiciones de alta presión de Ar y alto flujo de entrada, las muestras crecidas no presentan una dirección preferente de imanación (son isótropas). Los campos coercitivos se incrementan ligeramente al aumentar la potencia de la fuente, pero no cambian con la orientación ni tampoco con el tipo de fuente aplicada. El estudio morfológico y estructural realizado no muestra cambios significativos en la estructura, la rugosidad y la composición las películas crecidas.

Por el contrario, en condiciones de baja presión de Ar y bajo flujo de entrada de este gas en el sistema, las muestras crecidas presentan una dirección preferente de imanación. Esta anisotropía varía en cada muestra en función del tipo de fuente y de la potencia usada. Al igual que ocurre cuando la presión de Ar y su flujo de entrada al sistema son bajos, se observa que a mayor potencia de crecimiento, mayor campo coercitivo posee la muestra. Los significativos cambios observados en los valores de campo coercitivo de las películas de FeCo están asociados con la estructura cristalina de la red. La estructura bcc-FeCo sufre contracciones y dilataciones, mientras que los agregados presentes de fcc-Co permanecen inalterables. Las muestras fabricadas mediante la fuente DC poseen mayores tensiones en la red cristalina, lo que provoca un aumento el valor del campo coercitivo. Pero en las películas delgadas crecidas con fuente PDC, existe un balance entre expansión y contracción de la red que provoca bajos valores de campo coercitivo. Por tanto, la fuente PDC favorece el crecimiento de películas delgadas con menor campo coercitivo.

Los valores de campo coercitivo que presentan las películas delgadas de FeCo son entre un factor dos y un orden de magnitud diferentes en función de las condiciones de crecimiento. Por tanto pueden controlar las propiedades magnéticas de una película de FeCo sin cambios en la composición ni en la morfología, únicamente cambiando la atmósfera de Ar, el tipo de fuente y el potencial aplicado durante el crecimiento. Este

control es interesante desde un punto de vista tecnológico, más concretamente en el campo de los sensores magnéticos ya que permitirá crecer estructuras magnéticas que respondan de forma distinta a un campo magnético externo aplicado.

A continuación se ha estudiado la interacción magnética presente entre **nanocintas monocapa y bicapa en series ordenadas en dos dimensiones** mediante simulaciones micromagnéticas y medidas MOKE. Se han estudiado las propiedades magnéticas de nanocintas formadas por una única capa magnética (monocapa) y por dos capas con un separador no-magnético (bicapa). En todos los estudios realizados se ha considerado la nanoestructura aislada, sin interacción con otras estructuras, sólo con el campo magnético externo.

Una nanocinta monocapa con relación de aspecto 10:1 presenta como estados fundamentales el “S” y “C”. La anisotropía cristalina es un factor menos relevante que la anisotropía inducida por la relación de aspecto. La consideración de una única celda de 20 nm en el eje  $z$  (espesor) y la desviación de varios grados en el campo aplicado respecto del eje  $x$  (longitud) o  $y$  (anchura) no modifica la respuesta magnética de la nanoestructura. El *damping* de 0.5 utilizado en las simulaciones resultó adecuado para equilibrar el tiempo de cálculo y la precisión en los resultados. Un aumento del espesor de la capa magnética favorece el incremento del campo de conmutación y saturación, mientras que redondear los bordes de la estructura los disminuye.

En una nanocinta bicapa el acoplo magnético entre las dos capas magnéticas puede realizarse con la imanación de forma paralela (“C-P”, “S-P”) o de forma anti-paralela (“C-AP”, “S-AP”). Diferentes anisotropías cristalinas o distintos espesores en cada capa magnética producen la ruptura de la simetría generando dos campos de conmutación diferentes al aplicar el campo magnético en la dirección del eje fácil. Incrementar el espesor de una capa magnética o de las dos de forma simultánea aumenta el campo magnético necesario para invertir la imanación en el eje  $x$  o saturar la estructura en el eje  $y$ . Redondear los bordes de cada capa disminuye el campo de conmutación y no influye significativamente en el de saturación. Aumentar el espesor de la capa no-magnética incrementa el campo de conmutación y disminuye el campo de saturación de la nanoestructura.

Se han estudiado también mediante simulaciones micromagnéticas, las propiedades magnéticas de series ordenadas en 2D de nanocintas constituidas por una única capa magnética (monocapa) y de nanocintas constituidas por dos capas magnéticas con un separador no-magnético. Se ha observado que estas capas tienen un comportamiento

magnético que es fuertemente dependiente de la separación lateral entre las nanocintas y presentan una alta sensibilidad magnética. Este tipo de estructuras tiene una respuesta al campo magnético aplicado bien definida que puede ser modificada eligiendo cuidadosamente no sólo las propiedades de las nanocintas (como la anisotropía de cada capa magnética y/o la relación de aspecto de la estructura) sino también la separación lateral entre nanocintas adyacentes. Cuando la separación lateral entre nanoestructuras adyacentes es inferior a 100 nm, los campos de saturación a lo largo del eje difícil se reducen notablemente. En el caso de la serie ordenada en 2D de nanocintas monocapa se ha observado como el comportamiento del campo de saturación con el espaciado lateral se puede ajustar al modelo descrito por Adeyeye *et al.* Cuando la separación es menor que 5 nm el mecanismo de inversión de la imanación cambia de una rotación coherente a la nucleación de las paredes de dominio. A lo largo del eje de fácil imanación, el campo de conmutación se muestra también fuertemente dependiente del espaciado lateral. Cuanto menor es el espaciado  $s_2$ , menor es el valor del campo de conmutación de la capa magnética. Las nanocintas que forman la serie ordenada en 2D se comportan como estructuras aisladas. No existe interacción entre los elementos para un espaciado mayor de 100 nm.

Se han fabricado series ordenadas de nanocintas constituidas por dos capas magnéticas, con un separador no magnético mediante la combinación de litografía electrónica y pulverización catódica por magnetron. Se han obtenido muestras homogéneas y de alta calidad en áreas de  $7 \times 7 \text{ mm}^2$ . A lo largo del eje fácil, la inversión de la imanación se realiza mediante dos saltos correspondientes cada uno de ellos a la inversión de la imanación de cada capa magnética. Este campo de conmutación puede ser seleccionado entre un amplio rango de valores modificando el espaciado lateral entre nanocintas que forman la serie ordenada. Los cambios en la anisotropía entre las capas magnéticas facilita que el modo de inversión se realice mediante dos campos de conmutación y este hecho se observa en las series ordenadas fabricadas.

Controlar el espaciado lateral  $s_2$  es una forma sencilla de modificar la saturación y campos de conmutación. Estas capacidades de modificación para el acoplamiento magnetostático entre nanoelementos magnéticos son potencialmente aplicables en el desarrollo de etiquetas identificativas.

Por último, estas **nanocintas**, así como otras **microcintas** con igual estructura FeCo bicapa, han sido **suspendidas en un medio líquido** con objeto de producir muerte celular en un cultivo de células de origen glial. La finalidad de este experimento es la aplicación de un campos magnético de 1 mT a bajas frecuencias (5, 15, 25 y 50 Hz) con

objeto de hacerlas vibrar en contacto con dichas células. Se ha presentado un estudio *in vitro* de la toxicidad de las cintas de FeCo y de su capacidad para producir la muerte celular vía necrosis y apoptosis celular.

Han sido fabricadas y liberadas en un medio líquido tres tipos de estructuras rectangulares con relación de aspecto 1:10 y constituidas por dos capas magnéticas de FeCo del mismo espesor separadas por una capa no-magnética de Au.

Se ha realizado un estudio de los campos desimanadores necesarios para conseguir una remanencia cero en la estructura bicapa imanando y retirando el campo en el eje difícil. Los campos necesarios para invertir la imanación en las cintas de tipo C son del orden de 2000 Oe, por lo que la inversión con campos aplicados en el eje fácil, y de valor comprendido entre los campos de conmutación de cada capa, parece más adecuada.

Se ha comprobado que el encapsulado con Au que se le realiza a la estructura FeCo/Au/FeCo hace que las cintas magnéticas, aparte de no oxidarse, sean no tóxicas en contacto con las células estudiadas. Este estudio de toxicidad de las cintas magnéticas se ha hecho a través de un ensayo de LDH.

Se han observado dos localizaciones de las nanocintas en las células. Esta distribución de las cintas en el cultivo celular genera dos caminos posibles de muerte en la célula al aplicar el campo magnético externo. El protocolo usado para la localización de las cintas es destructivo para las células y, por tanto, no se ha podido establecer una relación directa entre la localización de las cintas magnéticas y el tipo de muerte celular presente en cada pocillo. No se ha requerido una funcionalización de las cintas magnéticas para obtener resultados significativos de muerte celular, por lo que la producción ha sido más rápida y la realización de todo el procesado menos compleja. Tras el tiempo estimado de incubación, la mayor parte de ellas han sido interiorizadas por las células, pero existe un porcentaje de estas nanocintas que se encuentran posadas sobre la membrana.

El porcentaje de muerte vía necrosis presente en cada pocillo estudiado ha sido realizado mediante el ensayo de calceína-acetometoxy (calceína AM) / Ioduro de propidio (IP). El porcentaje de muerte celular oscila en función de tipo de cinta y la frecuencia de utilizada entre el 20 % y el 32 %. La frecuencia para la que se alcanza mayor porcentaje de mortalidad es de 5 Hz para las microcintas y 25 Hz para las nanocintas. Por tanto, a medida que las dimensiones de las cintas magnéticas disminuyen (de la micro a la nanoescala), la frecuencia necesaria para alcanzar el mayor porcentaje de muerte vía necrosis aumenta. Por tanto, a la vista de los resultados, es posible plantear un mecanismo de muerte selectiva,



mediante el control de la frecuencia del campo magnético aplicado y las dimensiones de la cinta magnética.

El porcentaje de muerte vía apoptosis presente en cada pocillo ha sido estudiado mediante un ensayo TUNEL. Este porcentaje de muerte celular oscila entre el 10 % y el 25 % en función de tipo de cinta y la frecuencia de utilizada. La frecuencia a la que se produce mayor muerte celular para el caso de las nanocintas ha sido de 25 Hz, mientras que para las microcintas esa frecuencia está en 5 Hz. Los resultados obtenidos para las nanocintas han sido un 40 % mejores que los observados para las microcintas. Se demuestra, por tanto, que la reducción de las dimensiones en estas estructuras mejora su eficiencia en aplicaciones de muerte celular.

En definitiva, el FeCo y las nanocintas de FeCo en particular, han demostrado ser un material con propiedades magnéticas muy interesantes en el desarrollo de dispositivos magnéticos y materiales funcionales gracias a:

- su elevada imanación de saturación, que le hace dar una respuesta al campo magnético máxima.
- el control de su coercitividad, que permite sintetizarlo en un amplio rango de valores cambiando los parámetros de crecimiento.
- su potencia como estructura multicapa, bien para la fabricación de etiquetas magnéticas identificadoras, bien como estructura magnética activable/desactivable.
- sus excelentes propiedades junto con el Au, que reduce los problemas de oxidación de la aleación y favorece su biocompatibilidad.
- la posibilidad de suspenderlo en medios líquidos y ser controlado con campos magnéticos externos débiles  $\sim 1$  mT como en el caso estudiado de muerte celular inducida por campos de baja frecuencia.

## Apéndice A

# Simulaciones para una nanocinta monocapa.

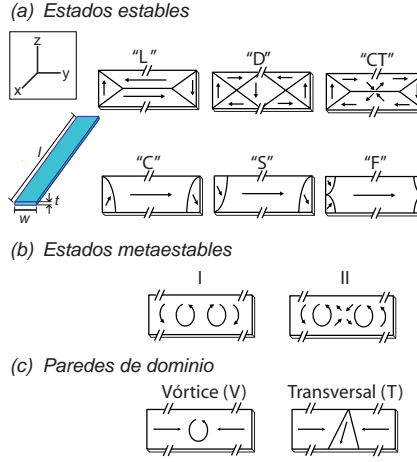
En este apéndice se ha estudiado mediante simulaciones micromagnéticas las propiedades magnéticas de una nanocinta formada por una única capa magnética (monocapa).

### A.1 Simulaciones micromagnéticas de una nanocinta monocapa de FeCo aislada.

#### A.1.1 Estados fundamentales.

En este apartado se han realizado simulaciones micromagnéticas en nanocintas ( $1000 \times 100$ ) nm formadas por una capa de 20 nm de espesor de FeCo. El objetivo de este estudio es comprender la influencia de la relación de aspecto en los estados estables de la imanación.

La reducción del tamaño de las estructuras hasta la escala nanométrica junto con el aumento de la relación de aspecto entre la longitud y la anchura de la estructura, puede producir cambios en los estados de imanación favoreciendo la estabilidad de unas configuraciones respecto a otras. Para comprender el efecto que tiene la longitud de la nanocinta sobre el estado de imanación se han mantenido constantes la anchura  $w = 100$  nm, y el espesor  $t = 20$  nm; realizándose simulaciones micromagnéticas para diferentes longitudes  $l$ .



**Figura A.1.** Figura en la que se representan las dos situaciones simuladas en este apéndice. Estructura tipo monocapa (a) aislada y (b) dentro de una serie ordenada en 2-D.

La figura A.2(a) muestra las seis configuraciones estables para esta estructura en función de las dimensiones de la cinta y de los parámetros iniciales seleccionados. Estos estados se denominan *Landau* “L”, *Diamante* “D”, “C”, “S” y *Flor* “F”.<sup>152</sup> Para las nanocintas aisladas, formadas por una capa magnética de FeCo, con una relación de aspecto de 2:1, el estado fundamental es el estado “L”, mientras que el estado “D” posee una energía un 10 % superior al caso “L” (tabla A.1). Sin embargo, cuando la relación de aspecto aumenta, los estados “S” y “C” se vuelven energéticamente más favorables. Para una relación de aspecto 3:1, los estados “C” y “S” tienen una energía un 10 % inferior a los estados “L” y “D”, y por tanto pasan a ser los más estables. La diferencia en energía entre la configuración “C” y la “S” difieren en menos de un 0.2 % (tabla A.1). A medida que la relación de aspecto aumenta, los estados “C” y “S” se vuelven cada vez más favorables que cualquiera de los otros estados. Así, los estados “C” y “S” tienen cuatro veces menos energía que las estructuras “D” y “L” para las nanocintas con una relación de aspecto 10:1. El estado *Flor* “F”, para una relación de aspecto 10:1, tiene una energía ligeramente superior (>4 %) a los estados “C” y “S”. Por tanto, de las simulaciones se concluye que los estados “C”, “S” son los más favorables para una relación de aspecto 10:1 en nanocintas aisladas constituidas por una única capa de FeCo, siendo la estructura “F” también posible pero menos probable. Estos tres estados se caracterizan por presentar la mayor parte de la imanación a lo largo del eje fácil (eje  $x$ ).

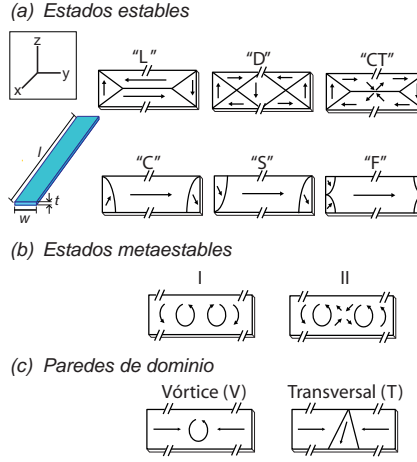
Densidad de energía de los estados estables en función de la relación de aspecto				
Estado	2:1	3:1	5:1	10:1
Landau (“L”)	$4.98 \times 10^{-11} J/m^3$	$8.47 \times 10^{-11} J/m^3$	$1.59 \times 10^{-10} J/m^3$	$3.42 \times 10^{-10} J/m^3$
Diamante (“D”)	$5.64 \times 10^{-11} J/m^3$	$7.32 \times 10^{-11} J/m^3$	$1.28 \times 10^{-10} J/m^3$	$2.78 \times 10^{-10} J/m^3$
(“C”)	$6.26 \times 10^{-11} J/m^3$	$6.53 \times 10^{-11} J/m^3$	$6.74 \times 10^{-11} J/m^3$	$6.89 \times 10^{-11} J/m^3$
(“S”)	$6.27 \times 10^{-11} J/m^3$	$6.53 \times 10^{-11} J/m^3$	$6.74 \times 10^{-11} J/m^3$	$6.88 \times 10^{-11} J/m^3$
(“F”)	-	-	-	$7.17 \times 10^{-11} J/m^3$

**Tabla A.1.** Valores de energía obtenidos en cada estado fundamental en función de la relación de aspecto de una nanocinta aislada monocapa. Para una relación de aspecto 2:1, 3:1 y 5:1 el estado “F” no es estable.

En la literatura se puede encontrar que existe un gran número de simulaciones magnéticas realizadas en estructuras rectangulares de tamaño micrométrico.<sup>41,43,153</sup> Uno de los ejemplos más ilustrativos es el del grupo de modelización micromagnética ( $\mu$ MAG), parte del *National Institute of Standards and Technology* responsable del desarrollo del simulador micromagnético libre *Object Oriented MicroMagnetic Framework* (OOMMF), desarrollado para abordar las cuestiones fundamentales en el modelado micromagnético de estructuras sencillas. Este grupo plantea, dentro de sus *standard problems*, una estructura de Permalloy con geometría rectangular y dimensiones  $2 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m} \times 20 \text{ nm}$ . En esta microcinta, los estados *Landau* (“L”) y *Diamante* (“D”) (figura A.2(a)) presentan una menor energía que cualquier otro, siendo el estado (“L”) el de mínima energía.<sup>40,153</sup> Pequeñas variaciones en las condiciones iniciales de la simulación se favorecen uno u otro estado de imanación.<sup>154</sup> Por tanto, la reducción del tamaño de las estructuras hasta la escala nanométrica junto con el aumento de la relación de aspecto produce cambios en los estados de imanación favoreciendo a los estados energéticos en donde la mayor parte de la imanación se presenta a lo largo del eje fácil.

### A.1.2 Estados Meta-estables.

Dependiendo de las condiciones iniciales, es posible obtener también otros estados, en este caso metaestables, con parte de la imanación orientada a lo largo del eje difícil (eje  $y$ ) (figura A.2(b)). Estas estructuras metaestables se basan en vórtices, ya sean con la misma quiralidad (II) u opuesta (I) (figura A.2(b)). Se han encontrado varias combinaciones de estas estructuras que son estables en ausencia de campo magnético aplicado. La estructura con la energía más baja corresponde a la configuración de siete vórtices con quiralidad



**Figura A.2.** Orientación de la imanación en una nanocinta constituida por una única capa magnética de FeCo. (a) Configuración de los estados de mínima energía, (b) estados metaestables y (c) las paredes de dominio posibles. Cunado aparece “-” implica que el estado no es estable bajo esas condiciones.

opuesta. No obstante, esta estructura presenta una densidad de energía tres veces mayor que la energía correspondiente a los estados fundamentales comentados anteriormente.<sup>155</sup>

### A.1.3 Procesos de imanación.

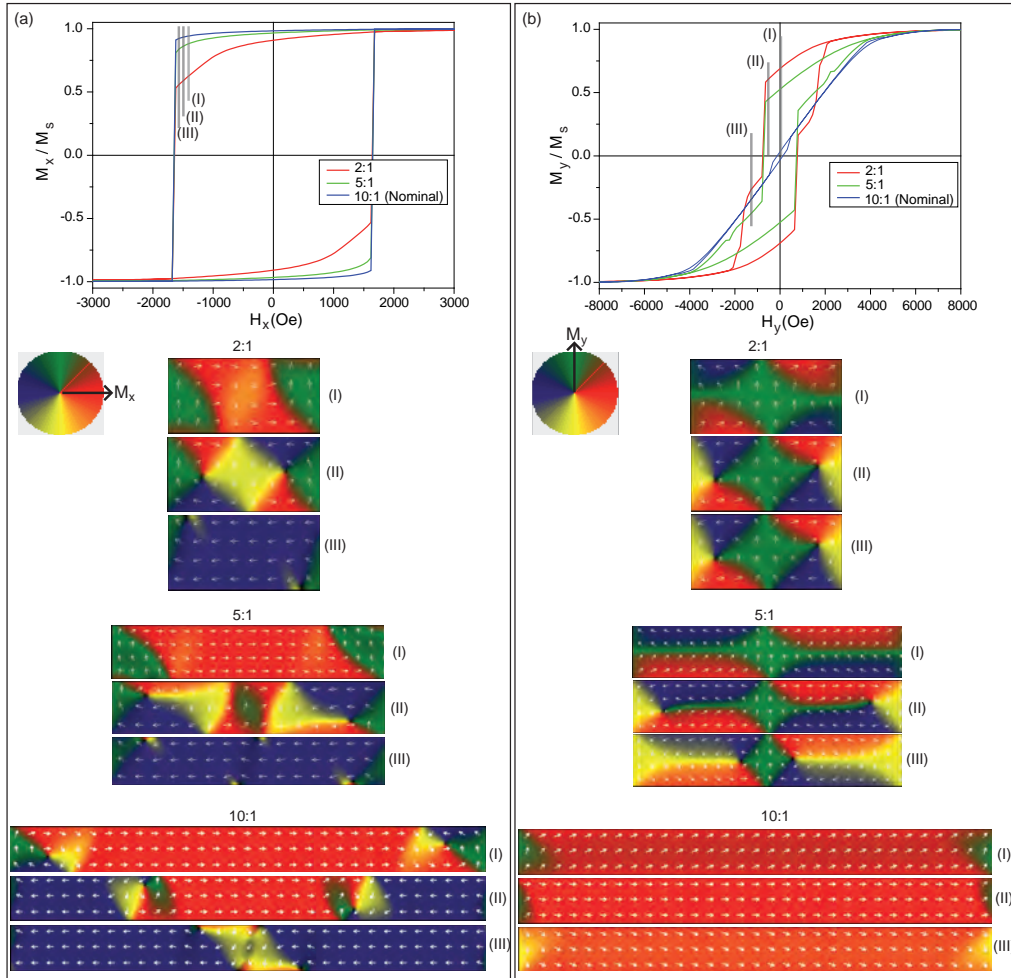
Los procesos de inversión de la imanación son un aspecto relevante para comprender posteriormente el acoplamiento de las bicapas en una única nanocinta. Bajo el efecto de un campo magnético externo aplicado a lo largo del eje fácil (eje  $x$ ), la inversión de la imanación se lleva a cabo a través de la nucleación y el desplazamiento posterior de las paredes de dominio. Estas paredes de dominio pueden ser de tipo vórtice “V” o transversal “T” (figura A.2(c)). En el caso de nanocintas FeCo se ha obtenido que las paredes “T” tienen aproximadamente un 10 % más de energía que las paredes “V”. Si bien estas últimas son completamente estables, las paredes “T” no lo son y tienden a moverse lentamente incluso sin necesidad de aplicar ningún campo magnético externo. Existe un diagrama de fases para el Permalloy que determina qué tipo de pared es estable en función de las dimensiones de una estructura rectangular.<sup>156</sup> Las dimensiones con las que se trabaja en este capítulo corresponden a una zona de transición para la cual sería esperable encontrar ambos tipos de pared. Esto es lo que se observa en las simulaciones, aunque las paredes tipo “V” parecen más estables. Este resultado demuestra de forma clara que la relación

de aspecto en estas estructuras condiciona los procesos de inversión de la imanación y por ello su estudio.

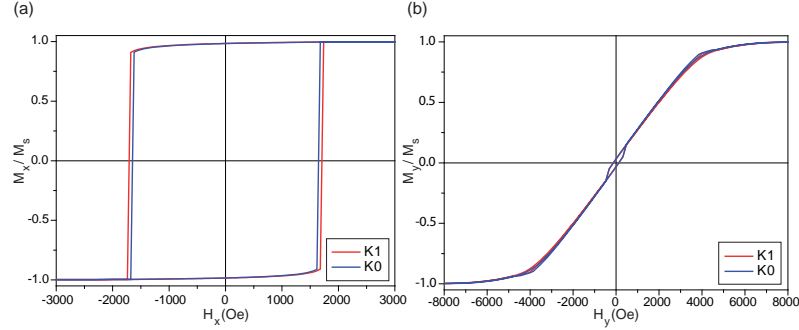
Para el estudio de la influencia de la relación de aspecto en los procesos de inversión de la imanación se ha realizado un análisis variando dicha relación entre 1:1 a 10:1 en nanocintas formadas por una única capa magnética de FeCo. En este estudio permanece fija la anchura ( $w = 100$  nm) y se varía la longitud (" $l$ ") de la nanocinta. La desviación inicial introducida de forma voluntaria en los parámetros de la simulación produce una ruptura de la simetría inicial e impone un sentido de giro de la imanación.

A lo largo del eje de fácil (figura A.3(a)) la inversión de la imanación se lleva a cabo siempre a través de la nucleación de un vórtice en los extremos de la nanoestructura y la propagación posterior. Para su explicación, se muestra la inversión de los spines en función de la relación de aspecto de las nanocintas en tres momentos característicos: (I), (II) y (III). La propagación de los vórtices se produce desde los bordes hacia el centro de la nanocinta, aniquilándose en el centro ambos vórtices. A continuación se produce la inversión completa de la imanación. La nucleación de un vórtice se produce en ambos extremos de la nanoestructura ya que en los bordes, para minimizar la energía del sistema, la imanación en condiciones de saturación se desalinea respecto del eje largo, observándose una configuración "S" en los primeros estadios previos a la nucleación del vórtice. La nucleación de los vórtices se produce en ambos extremos simultáneamente ya que son idénticos y simétricos. Por tanto, la relación de aspecto en esta situación no tiene mucha influencia en los procesos de inversión de la imanación ni en el valor del campo para el cual se produce la conmutación.

La figura A.3(b) muestra los procesos de imanación que tienen lugar en las nanocintas al aplicar el campo magnético a lo largo del eje difícil. Para el caso en el que la relación de aspecto es pequeña, 2:1, la inversión de la imanación se lleva a cabo a través de la nucleación de vórtices en los bordes de la cinta al igual que ocurre cuando el campo está aplicado en la dirección perpendicular. Cuando la relación de aspecto se incrementa, la inversión de la imanación tiene lugar a través de una rotación cuasi-coherente de los espines. Los espines van girando, en el sentido marcado por la inclinación impuesta de  $0.57^\circ$ , en función del equilibrio que se produce entre el valor del campo magnético externo aplicado y el campo desimanador generado en el interior de la estructura. Los pequeños saltos que se observan en el ciclo de histéresis para esta nanocinta (ciclo en azul) son debidos a un cambio en la configuración de la imanación de un estado "S" a otro "S" pero con el sentido de los espines invertido.



**Figura A.3.** Influencia de la relación de aspecto en los procesos de inversión de la imanación para nanocintas formadas por una única capa magnética de FeCo. Evolución del proceso de imanación cuando el campo magnético aplicado está orientado a lo largo (a) del eje de fácil imanación y (b) del eje difícil. En la parte superior se muestran los ciclos de histéresis para nanocintas con relación de aspecto 2:1, 5:1 y 10:1. En la parte inferior del panel se representa el mapa de imanación de las cintas en tres situaciones características.



**Figura A.4.** Ciclos de histéresis para dos nanocintas aisladas una de ellas sin anisotropía cristalina (K0) y otra de idénticas características pero con una anisotropía uniaxial (K1) al aplicar el campo magnético en el eje (a) fácil y (b) difícil.

#### A.1.4 Dependencia con la anisotropía cristalina, $K$ .

Se define la relación de aspecto de 10:1 en este y en los siguientes apartados donde se analizan los factores que más pueden afectar a los resultados de las simulaciones micromagnéticas en una nanocinta monocapa.

Estos valores de longitud ( $l = 1000$  nm) y de anchura ( $w = 100$  nm) originan una anisotropía debido a la forma. Esta anisotropía da lugar a un eje de fácil imanación paralelo al lado largo de la cinta y un eje de difícil imanación en la dirección transversal. Por otro lado, todo material ferromagnético posee una anisotropía cristalina, originada por la tendencia de la imanación a alinearse según determinadas orientaciones cristalográficas. En esta sección se debatirá su influencia en las simulaciones propuestas. Para ello se comparará una nanocinta aislada formada por una capa magnética sin anisotropía cristalina ( $K_0 = 0$ ) con otra con las mismas dimensiones pero con una anisotropía cristalina de tipo uniaxial ( $K_1 = 115 \times 10^3 \text{ erg/cm}^3$ ). Este valor se ha obtenido de los resultados experimentales del capítulo 3.

La figura A.4 muestra la comparación de los ciclos de histéresis entre ambas nanocintas. Al aplicar el campo magnético a lo largo del eje  $x$  la imanación en ambas nanocintas tiene una respuesta similar, propia de un eje fácil. La inversión de la imanación se produce por la nucleación de un vórtice en cada extremo de la nanoestructura y la propagación hacia la parte central de la nanoestructura donde se produce la aniquilación de los vórtices y la inversión completa de la imanación. Los campos coercitivos obtenidos en ambos casos son para el caso de una nanocinta sin anisotropía cristalina  $H_c^0 = 1648$  Oe, para una

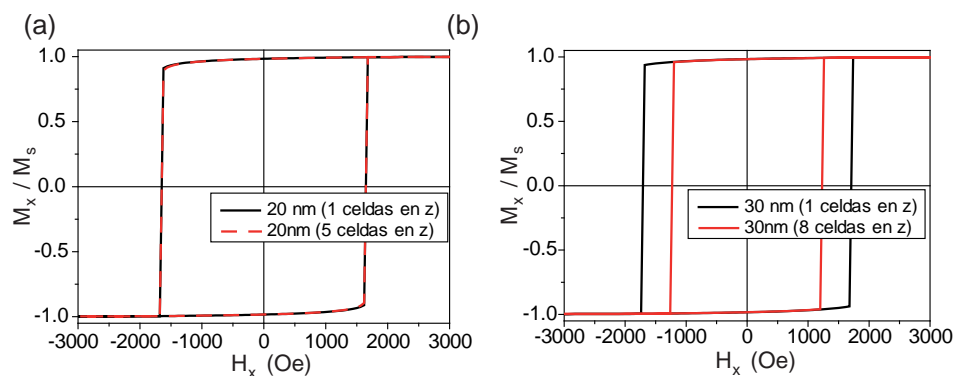


nanocinta con anisotropía uniaxial  $H_c^1 = 1708$  Oe. Ambos valores son muy parecidos, observándose que es más fácil invertir la imanación si no se considera los efectos de la anisotropía cristalina. La figura A.4(b) representa el comportamiento de la imanación en ambas nanocintas al aplicar el campo en el eje difícil. Los valores de campo de saturación obtenidos son los siguientes: para una nanocinta sin anisotropía cristalina  $H_{sat}^0 = 3919$  Oe y para una nanocinta con anisotropía uniaxial  $H_{sat}^1 = 3992$  Oe. Los valores obtenidos son también muy parecidos, siendo mayor el campo necesario para saturar la nanocinta que presenta anisotropía cristalina. El introducir en la simulación un valor de anisotropía cristalina de tipo uniaxial produce una variación del campo de conmutación inferior al 4 % al aplicar el campo en el eje fácil y una variación en el campo de saturación inferior a 2 % al aplicar el campo magnético en el eje difícil. Por tanto, se observa que, con una relación de aspecto 10:1, la anisotropía de forma tiene una influencia mucho mayor que la anisotropía cristalina que se obtiene a partir del crecimiento por pulverización catódica por magnetron. En primera aproximación se puede considerar una despreciable frente a la otra.

### A.1.5 Influencia del mallado a lo largo del eje $z$ .

De los cálculos realizados en el capítulo 2 se obtuvo una longitud de correlación de canje de  $l_0 = 4$  nm. Así la nanocinta a lo largo del eje largo está formada por 250 celdas y por 25 celdas en el eje corto. El espesor de la capa magnética es de 20 nm, por tanto, debe estar formada por 5 celdas a lo largo del eje  $z$ . Para disminuir el tiempo de cálculo se considera que la capa está formada por una única celda de 20 nm. Asumiendo de este modo que para este espesor los cambios en la componente  $z$  de la imanación son despreciables.

Para comprobar que esta hipótesis es cierta se compara la respuesta de dos estructuras con diferente mallado a lo largo del eje de fácil imanación, una de ellas constituida por una única celda de 20 nm y otra formada por cinco celdas de 4 nm cada una como indica el cálculo hecho para  $l_0$ . La figura A.5(a) muestra que la hipótesis planteada es correcta ya que no existen diferencias en la forma de los ciclos de histéresis ni en los campos de conmutación entre ambas estructuras. Sin embargo, si la capa magnética es superior a 20 nm esta hipótesis ya no se cumple. En la figura A.5(b) se muestran dos capas de 30 nm de espesor magnético, una de ellas constituida por una única celda de 30 nm y la otra formada por 8 celdas de 4 nm cada una en el eje  $z$ . En esta figura se observan diferencias notables en el campo de conmutación, existiendo una diferencia de más de 500 Oe entre ambas cintas. Por tanto, para espesores mayores de 20 nm la componente de la imanación a lo largo del

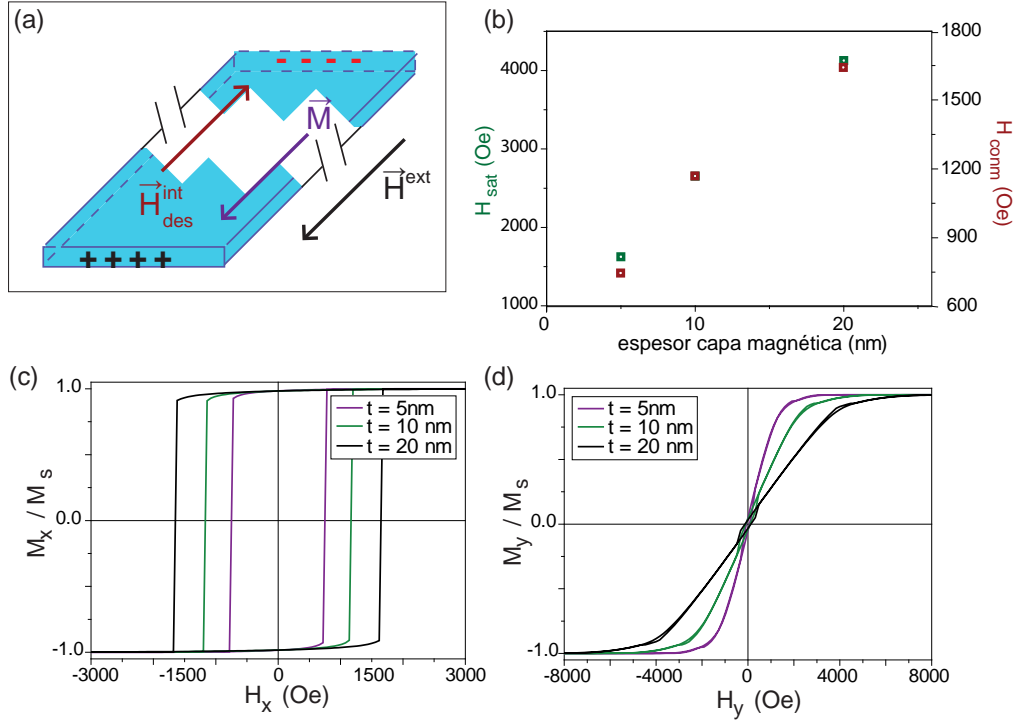


**Figura A.5.** Ciclos de histéresis a lo largo del eje fácil de dos nanocintas de (a) 20 nm y (b) 30 nm de espesor con un mallado diferente. Una formada por una única celda (línea negra) y la otra constituida por cinco celdas de 4 nm cada una (línea roja discontinua).

eje  $z$  es significativa y en consecuencia, simulaciones con esos espesores requerirán de un mallado a lo largo de este eje. No se muestran de forma gráfica los resultados obtenidos tras aplicar el campo en la dirección del eje difícil ya que los procesos de imanación a lo largo de éste se producen por rotación cuasi-coherente de los espines en el plano  $xy$ .

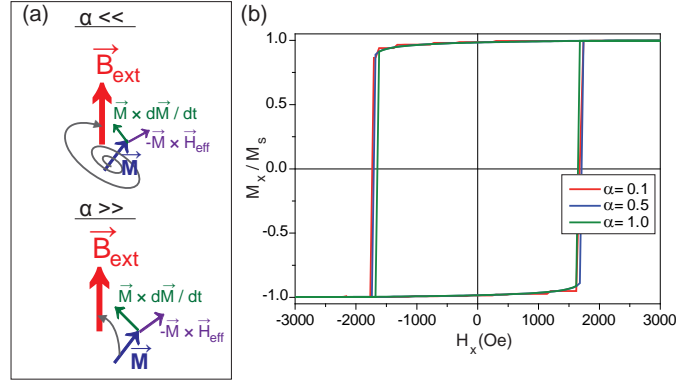
#### A.1.6 Dependencia con el espesor de la capa magnética de FeCo.

Una vez analizada la influencia que tiene el mallado a lo largo del eje  $z$  en las nanocintas simuladas, se estudiará el efecto del espesor de la capa magnética. Se observa en la figura A.6(a) el caso en el que el campo magnético externo está aplicado a lo largo del eje largo de la cinta. La imanación en el interior de la capa tiende a orientarse en la misma dirección y sentido que el campo magnético externo. Pero existe un campo desimanador inducido en el interior de la cinta por la presencia de polos magnéticos en los extremos de la estructura que se opone al sentido de la imanación. Un aumento del espesor de la capa magnética genera un incremento de la superficie polarizada en el extremo de la cinta y por extensión del campo desimanador. Este campo con sentido opuesto al de la imanación es el responsable de producir un aumento en los campos de saturación al aplicar el campo externo en la dirección del eje largo de la estructura. Por tanto, a la hora de crecer una muestra hay que tener un buen control del espesor de la capa magnética depositada ya que este influye sensiblemente en la respuesta de la nanoestructura al campo magnético externo aplicado.



**Figura A.6.** (a) Esquema ilustrativo del campo desimanador y de la imanación presente en el interior de una cinta magnética para un campo magnético externo saturante que se aplica a lo largo del eje largo. (b) Relación entre el campo de conmutación (rojo) y el de saturación (verde) en función del espesor de la capa magnética. Ciclos de histéresis de las nanocintas con espesores de 5 nm, 10 nm y 20 nm al aplicar el campo magnético en el eje (c) fácil y (d) difícil.

Para ello se han simulado tres espesores diferentes (5 nm, 10 nm y 20 nm) estudiándose la respuesta al campo magnético externo aplicado a lo largo de las direcciones  $x$  e  $y$  de la cinta, la figura A.6 muestra los ciclos de histéresis resultantes en los paneles (c) y (d) respectivamente. Se observa como el espesor de la capa es un factor que influye en los valores del campo de conmutación y de saturación de la nanocinta. En la figura A.6(b) se representa esta dependencia. El incremento del espesor en un factor cuatro hace que tanto el campo de conmutación como el de saturación se dupliquen.



**Figura A.7.** (a) Ilustración de los dos casos extremos de la trayectoria de la imanación (línea gris) hasta su alineación con el campo aplicado en función del *damping*, mostrándose los términos de la ecuación de Landau-Lifshitz-Gilbert: la precesión (morado), el *damping* (verde), la imanación (azul) y el campo aplicado (rojo). La interacción de estos elementos viene definida por esta ecuación que predice la rotación de la imanación en presencia del campo. (b) Ciclos de histéresis de las nanocintas con tres tipos distintos de *damping* (0.1, 0.5 y 1.0) cuando el campo magnético se aplica en la dirección de fácil imanación.

### A.1.7 Influencia del factor de amortiguamiento: *Damping Factor*.

La ecuación de Landau-Lifshitz-Gilbert predice la rotación de la imanación en respuesta al campo magnético resultante. Esta respuesta viene definida como:

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = -\gamma \cdot (\vec{M} \times \vec{H}_{eff} - \eta \cdot \vec{M} \times \frac{d\vec{M}}{dt}) \quad (A.1)$$

Anteriormente, fue introducida por Landau-Lifshitz una ecuación equivalente donde aparece de forma explícita la constante adimensional denominada factor de *damping*,  $\alpha$ .

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = -\gamma \cdot \vec{M} \times \vec{H}_{eff} - \alpha \cdot \frac{\gamma}{M_s} \cdot \vec{M} \times (\vec{M} \times \vec{H}_{eff}) \quad (A.2)$$

donde  $\gamma$  es la relación giromagnética del electrón. Como se puede ver en la ecuación anterior el *damping* influye en la respuesta de la imanación al campo magnético.

La figura A.7(a) muestra todos los parámetros que intervienen en la ecuación y que definen la trayectoria de la imanación (línea gris). Los valores experimentales del factor de amortiguamiento ( $\alpha$ ) son menores de 0.5. Para estos valores bajos la precesión tiene

más influencia en los espines. Por el contrario, valores altos de  $\alpha$  (mayores de uno) genera que la precesión no tenga tanto peso y por tanto la trayectoria seguida por los espines sea más recta. Reducir el valor de  $\alpha$  va en favor de hacer la simulación más realista, pero con contra produce un aumento en el tiempo de cálculo. Por tanto, la elección del valor de  $\alpha$  debe ser aquel que no cambie la respuesta de la imanación de forma significativa siendo a su vez lo más grande posible para reducir el tiempo de cálculo. Para obtener un valor adecuado se realizaron tres simulaciones con valores diferentes de  $\alpha$  (0.1, 0.5 y 1.0) para una nanocinta de FeCo aislada.

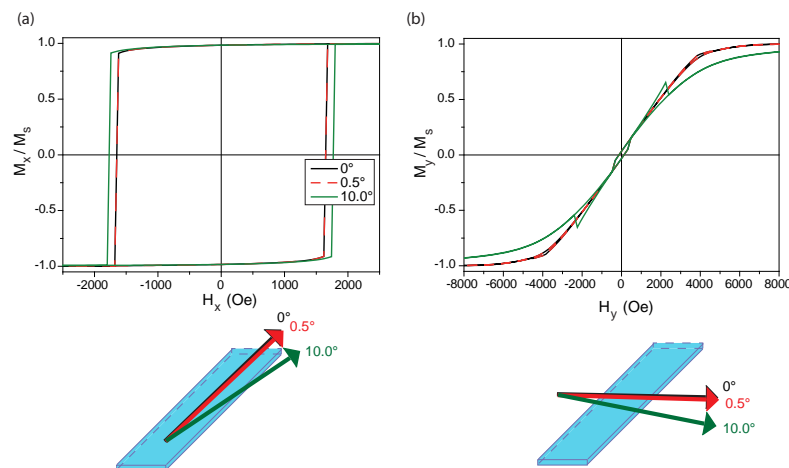
Los ciclos resultantes se muestran en la figura A.7(b). Los campos a los que se produce la inversión de la imanación son muy similares para el caso de  $\alpha = 0.1$  y  $\alpha = 0.5$ . A la vista de los resultados se eligió  $\alpha = 0.5$  como valor para todo este capítulo como un valor que equilibra tiempo de cálculo y precesión. Cabe señalar que en este trabajo no se estudian procesos a alta frecuencia ni la evolución de la imanación en detalle en una escala de tiempos pequeña (ns), para los que sería necesario un valor de  $\alpha$  más bajo.

### A.1.8 Efecto de la dirección del campo magnético externo aplicado.

Otro parámetro a tener en cuenta es la dirección del campo magnético aplicado. Es apropiado su estudio ya que, a la hora de medir experimentalmente las propiedades magnéticas de una muestra ya sea por VSM o por MOKE, hay que tener especial cuidado en la alineación de las nanocintas con respecto al campo magnético. Pequeñas desviaciones de éste con respecto al eje largo o corto de la nanocinta pueden producir resultados diferentes en el campo coercitivo o el de saturación.

Por ello, en este apartado se estudia la influencia de la desviación del campo magnético. La figura A.8 muestra la respuesta de la imanación con el campo magnético cuando se aplica el campo en el eje  $x$  e  $y$  comparándose el caso en el que la dirección del campo no sufre desviación con los otros dos casos en los que se desvía  $0.5^\circ$  y  $10.0^\circ$ .

En primer lugar se observa que los resultados obtenidos con una desviación de  $0.5^\circ$  y sin desviación son idénticos para las dos direcciones ortogonales en las que se ha aplicado el campo magnético. Es importante este resultado, ya que consolida nuestra condición inicial de desviar  $0.57^\circ$  el campo aplicado respecto del eje  $x$  si se estudiaba la imanación en el eje fácil o del eje  $y$  si se estudiaba la imanación en el eje difícil. Esta desviación disminuye el tiempo de cálculo, hace la simulación más realista por lo explicado en el capítulo 2 y mantiene una buena precisión en los cálculos. Una vez comparada la situación de campo totalmente alineado con el eje  $x$  o  $y$  con la desviación introducida en este trabajo de  $0.57^\circ$ ,

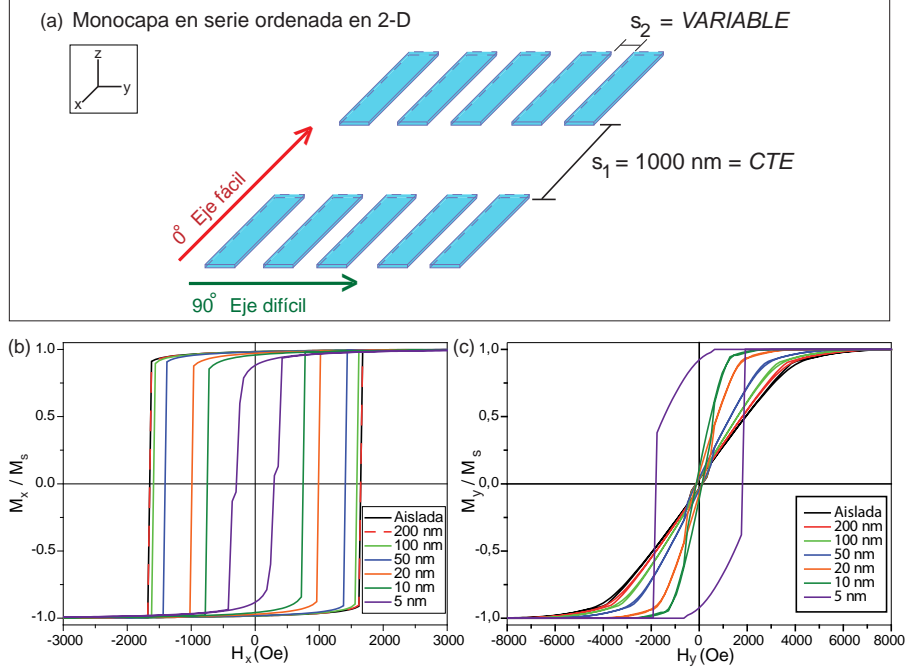


**Figura A.8.** (a) Ciclos de histéresis resultantes de aplicar el campo magnético en la dirección del eje de fácil imanación sobre una nanocinta aislada formada por una única capa de FeCo. (b) Ciclos de histéresis resultantes de aplicar el campo magnético en la dirección del eje difícil sobre una nanocinta aislada formada por una única capa de FeCo.

se analiza el caso en el que esta desviación es grande ( $10.0^\circ$ ). Los resultados muestran cambios significativos en la respuesta de la imanación en ambos ejes. Esta desviación aumenta los campos desimanadores y las nanocintas necesitan más campo externo para invertir su imanación. Por tanto una mala alineación de la muestra respecto al campo magnético aplicado a la hora de medir experimentalmente puede llevar a falsos resultados. En el caso mostrado, con  $10.0^\circ$  de desviación, el campo de conmutación varía hasta en un 7% y el campo de saturación en más de un 65%.

## A.2 Simulaciones micromagnéticas de una serie ordenada en 2-D de nanocintas monocapa.

Se comienza el estudio en el sistema formado por una serie ordenada en 2-D de nanocintas constituidas por una única capa magnética. La longitud ( $l$ ), la anchura ( $w$ ) y el grosor ( $t$ ) de esta capa que forman la nanoestructura se considera de 1000 nm, 100 nm y 20 nm respectivamente en todo el estudio. La figura A.9(a) ilustra el sistema estudiado. En esta situación, los parámetros más relevantes son los espaciados entre nanocintas



**Figura A.9.** (a) Serie ordenada en 2-D de nanocintas formadas por una única capa magnética. El espaciado  $s_1$  permanece constante en todo el experimento, mientras que  $s_2$  varía entre 200 nm y 5 nm. Ciclos de histéresis resultantes de aplicar el campo magnético en la dirección del (b) eje fácil de la nanocinta y (c) en la dirección perpendicular para una nanocinta en una serie ordenada en 2-D. Los ciclos representados en línea continua negra representan la respuesta de la imanación frente a estos campos para una única nanocinta aislada de cualquier interacción.

adyacentes:  $s_1$  y  $s_2$ . En este apartado se mantiene constante la distancia entre elementos en el eje fácil ( $s_1 = 1000 \text{ nm}$ ) y se modifica la separación a lo largo del eje difícil ( $s_2$ ).

La figura A.9 (b) muestran los ciclos de histéresis obtenidos de aplicar el campo magnético en la dirección del eje fácil de la nanocinta a la serie ordenada en 2-D. Se observa cómo cambios en  $s_2$  producen cambios en el campo de conmutación de la nanoestructura. Incrementar el espaciado  $s_2$  entre las nanocintas aumenta el campo magnético necesario para producir la inversión de la imanación. Cuando las estructuras se encuentran muy próximas entre sí ( $s_2 = 5 \text{ nm}$ ) el campo de conmutación se reduce a un 82 % respecto a la estructura aislada, la interacción entre cintas es por tanto muy fuerte. Por otro lado, cuando los nanoelementos que forman la serie ordenada están separados más de 100 nm ( $s_2 > 100 \text{ nm}$ ) el comportamiento de cada nanocinta dentro del conjunto es el mismo que

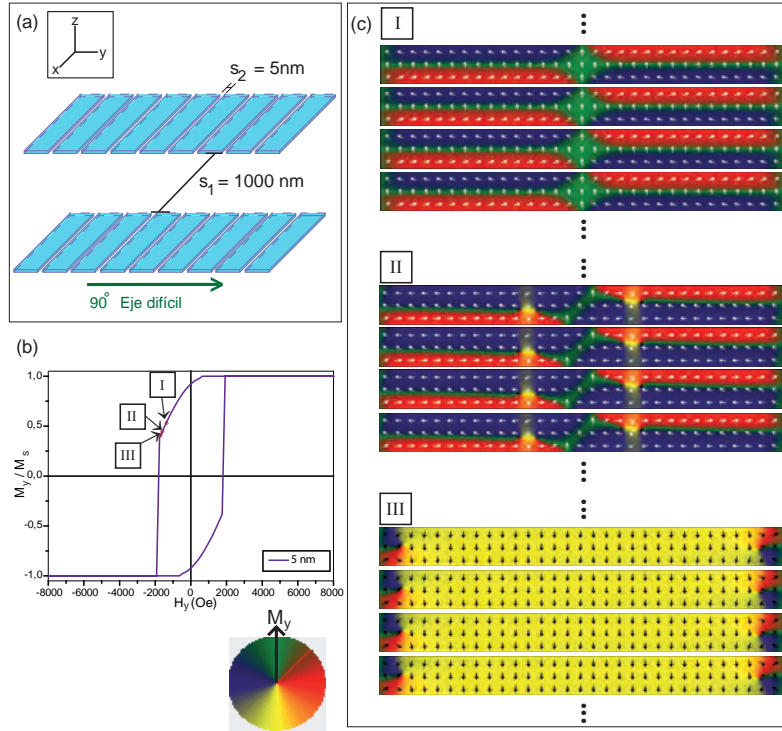
si se encontrase esta estructura aislada. Por tanto, desaparece la interacción magnética entre las nanocintas adyacentes.

La respuesta magnética de las series ordenadas en 2-D al aplicar el campo magnético externo en la dirección de difícil imanación de la nanocinta se muestra en la figura A.9(c). Se observa cómo el campo de saturación para una nanoestructura depende fuertemente del espaciado entre nanocintas adyacentes cuando  $s_2 < w$ . Cuando  $s_2 > 100$  nm las nanocintas que forman la serie ordenada responden al campo magnético de la misma forma que si se encontrasen aisladas, sin interacción con ningún elemento, al igual que sucedía cuando el campo magnético se aplicaba a lo largo del eje fácil. Cuando las estructuras se encuentran muy próximas ( $s_2 = 5$  nm) el campo de saturación se reduce a un 95 % respecto a la estructura aislada.

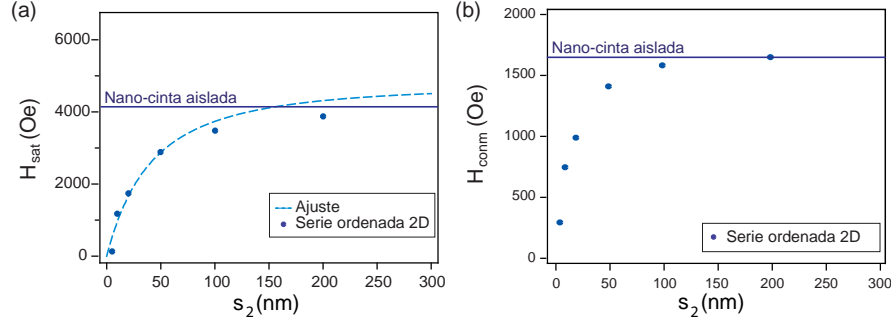
En esta situación,  $s_2 = 5$  nm, los procesos de inversión de la imanación cambian completamente. Esta situación se representa en la figura A.10. En ella se muestra el ciclo de histéresis obtenido en esta situación, y la distribución de la imanación a lo largo del mismo. En el panel (c) de esta figura se ilustra la distribución de los espines en tres zonas del ciclo de histéresis. Se pasa de una rotación coherente de la imanación para  $s_2 > 5$  nm, a un mecanismo de inversión en el que aparecen paredes transversales (zona I), nucleación de vórtices (zona II) y su propagación (zona III) que produce la conmutación total de la imanación. Este comportamiento es debido a que la serie ordenada de nanocintas a lo largo de eje  $y$  (véase figura A.10(a)) se comporta como una macrocinta al estar las nanocintas próximas. Además, la dirección de fácil imanación deja de ser el eje  $x$ , pasando a ser la dirección ortogonal (eje  $y$ ) la de fácil imanación. La forma del ciclo de histéresis (figura A.10(b)) se asemeja más a la respuesta de la imanación cuando el campo se aplica en un eje de fácil imanación.

Cuando  $s_2 > w$  la interacción entre las cintas que forman la serie ordenada es prácticamente nula y cada nanocinta que forma ese conjunto se comporta como una nanocinta única y aislada al aplicar el campo magnético tanto en el eje  $x$  como en el eje  $y$ . Por otro lado, se ha visto cómo el espaciado a lo largo del eje  $x$  entre nanocintas adyacentes es un factor relevante en las propiedades magnéticas de las nanoestructuras cuando  $s_2 < w$  observándose una reducción del 82 % y del 95 % en el campo de conmutación y de saturación respectivamente. Esta reducción es mucho mayor que la encontrada en agrupaciones de nanohilos donde existe un descenso máximo del 20 %.<sup>140</sup> Esto indica que hay un rango de  $s_2$  para el cual se puede modificar de forma significativa la respuesta de la serie ordenada en 2-D a un campo magnético externo aplicado. Este resultado es de gran





**Figura A.10.** (a) Serie ordenada en 2-D de nanocintas monocapa con una separación a lo largo del eje  $y$  de  $s_2 = 5 \text{ nm}$ . La dirección del campo magnético aplicado se representa con una flecha verde. (b) Ciclo de histéresis resultante de aplicar el campo magnético externo en la dirección del eje  $y$  en una serie ordenada en 2-D con una separación lateral de motivos de 5 nm. Se representan tres zonas de estudio concretas: I, II y III. (c) Vista superior de la distribución de la imanación de las capas magnéticas que forman la serie ordenada en tres zonas (I, II y III). Se representan cuatro nanocintas.



**Figura A.11.** Dependencia del campo de saturación a lo largo del eje largo de la nanocinta (a) y del campo de conmutación a lo largo del eje corto de la nanocinta (b) con el espaciado lateral entre nanoestructuras adyacentes  $s_2$ . La línea azul continua representa el valor obtenido para una única nanocinta aislada. La línea azul discontinua representa el resultado de aplicar el modelo de Adeyeye *et al* a los resultados extraídos de la simulación.

relevancia para los dispositivos magnéticos, ya que las series ordenadas en 2-D permiten un mayor rango de control beneficioso para el desarrollo de las etiquetas magnéticas.

En 1990, B. B. Pant propuso un modelo simple para calcular la resistencia magnética en series paralelas de barras magnéticas monocapa ( $w \gg l$ ).<sup>157</sup> Este modelo fue desarrollado posteriormente por Adeyeye *et al* para calcular el efecto de la interacción magnetostática y el campo desimanador en estructuras alargadas cuando los campos magnéticos son aplicados en la dirección del eje difícil.<sup>139</sup> El modelo de Adeyeye supone que el campo de saturación ( $H_{sat}$ ) puede ser descrito como:

$$H_{sat} = M_s \cdot \frac{t}{w} \cdot \alpha(k) \quad (\text{A.3})$$

donde,

$$\alpha(k) = \frac{2k}{1+2k} + \frac{k}{2(1+k)^2} \cdot \left( \frac{\pi^2}{2} - 4 \right) \quad (\text{A.4})$$

Donde  $M_s$  es la saturación magnética,  $k = s_2/l$  es un factor geométrico, y  $t$  y  $l$  son los grosores y la longitud de la capa respectivamente. En la figura A.11(a) se muestra el comportamiento de los campos de saturación en función del espaciado lateral,  $s_2$ , extraído de los ciclos de histéresis de las simulaciones realizadas aplicando el campo magnético en la dirección del eje difícil. Se observa cómo el  $H_{sat}$  depende de  $s_2$  y esta dependencia es mucho

mayor a medida que el espaciado lateral disminuye. La línea azul discontinua representa el ajuste realizado a la ec. A.3. La serie ordenada en 2-D sigue el modelo de Adeyeye. En particular, se ajusta de forma exacta cuando  $s_2 < w$ . En esta situación, la interacción entre los bordes de las cintas adyacentes es mucho mayor que la interacción entre los bordes de las nanocintas. Para los efectos de interacción magnética es como considerar  $w \gg l$ , por ello, los resultados extraídos de los ciclos se ajustan a la ec. A.3, ya que cumplen la hipótesis de partida del modelo. Sin embargo, cuando  $s_2 \sim w$ , la interacción entre los bordes de cada nanocinta influyen de forma significativa, favoreciendo la saturación de la estructura. Por ello, los resultados extraídos de las simulaciones para  $s_2 \geq w$  se encuentran por debajo del valor propuesto por Adeyeye *et al.*

La figura A.11(b) muestra la variación del campo de conmutación con el espaciado  $s_2$ . En este caso, no se puede ajustar al modelo de Adeyeye *et al* ya que no se cumple la hipótesis inicial ( $w \gg l$ ). De hecho, al aplicar el campo en la dirección de fácil imanación de la nanocinta, de forma estricta para el modelo anterior,  $w \ll l$ . Se observa en este panel, cómo  $H_{sat}$  depende fuertemente de espaciado lateral cuando éste es menor que la anchura de la nanocinta. Cuando  $s_2 = 200$  nm, la interacción entre las nanocintas es inexistente ya que el valor del campo necesario para saturar una nanocinta aislada es el mismo que el que se necesita para invertir la imanación en una serie ordenada en 2-D con un espaciado lateral de 200 nm.

Se ha comenzado estudiando la nanoestructura aislada, sin interacción con otras estructuras, sólo con el campo magnético externo obteniéndose que una nanocinta monocapa con relación de aspecto 10:1 presenta como estados fundamentales el “S” y “C”. La anisotropía cristalina es un factor menos influyente que la anisotropía inducida por la relación de aspecto. La consideración de una única celda de 20 nm de tamaño a lo largo del eje  $z$  y la desviación de varios grados en el campo aplicado respecto del eje  $x$  o  $y$  no modifica la respuesta magnética de la nanoestructura. El factor de amortiguamiento (*damping factor*) de 0.5 es el correcto para equilibrar el tiempo de cálculo y la precesión. Un aumento del espesor de la capa magnética favorece el incremento del campo de conmutación y saturación, mientras que redondear los bordes de la estructura los disminuye.

Se ha analizado las propiedades magnéticas de la nanocinta tipo monocapa en una serie ordenadas en 2-D en particular, la influencia de la separación lateral ( $s_2$ ) entre las nanoestructuras en el campo de conmutación y de saturación de la nanocinta. Este tipo de series ordenadas tienen una respuesta al campo magnético aplicado bien definida que puede ser modificada eligiendo cuidadosamente no sólo las propiedades de las nanocintas (como la anisotropía de cada capa magnéticas y/o la relación de aspecto de la estructura)

sino también la separación lateral entre nanocintas adyacentes  $s_2$ . Cuando la separación lateral entre nanoestructuras adyacentes es inferior a la anchura de la nanocinta ( $w$ ), los campos de saturación a lo largo del eje difícil se reducen notablemente. En el caso de la serie ordenada en 2-D de nanocintas de tipo monocapa se ha observado como el comportamiento del campo de saturación con el espaciado lateral se puede ajustar al modelo descrito por Adeyeye *et al.* Llegando al caso concreto de  $s_2 = 5$  nm en donde el mecanismo de inversión de la imanación cambia de una rotación coherente a la nucleación de las paredes de dominio. A lo largo del eje de fácil imanación, el campo de conmutación se muestra también fuertemente dependiente del espaciado lateral  $s_2$  cuando este es menor a la anchura de la nanocinta ( $w$ ). Cuanto menor es el espaciado  $s_2$ , menor es el valor del campo de conmutación de la capa magnética. Se ha encontrado que cuando el espaciado  $s_2$  es superior a la anchura de la nanocinta ( $w$ ), las nanocintas que forman la serie ordenada en 2-D se comportan como estructuras aisladas. No existe interacción entre los elementos.



## Apéndice B

# Fabricación de micro-nanocintas y su liberación en medio líquido

En este apéndice se describe la fabricación de micro-nanocintas utilizadas en el Capítulo B.2 y su liberación en un medio líquido.

Todas las estructuras se han crecido usando un sustrato de Si(100). La limpieza de estos sustratos se realiza en el interior de una campana extractora de la Sala Blanca del ISOM, con un máximo de 293 partículas/m<sup>3</sup> de tamaño  $\geq 5 \mu\text{m}$  (ISO-6). Siguiendo los siguientes pasos:

- El sustrato de Si(100) se sumerge en acetona (99.5 % de pureza) en un vaso de precipitado Griffin durante 10 minutos para eliminar los residuos orgánicos presentes en la superficie, durante ese tiempo se aplica ultra-sonidos para favorecer el efecto de la acetona.
- A continuación, sin dejar que se evapore la acetona de la superficie para evitar la presencia de manchas, el sustrato de Si(100) se introduce en 2-propanol (Isopropanol, 99.5 % de pureza) en otro vaso de precipitado Griffin durante 10 minutos con ultra-sonidos para eliminar los restos de acetona.
- Por último, se retira la muestra del 2-propanol y se aplica a la superficie N<sub>2</sub>(g) mediante una pistola a presión para secar por completo la superficie.

Al finalizar la rutina de limpieza del sustrato, se pasa al procesamiento de las estructuras. Se han usado cuatro tipos de resinas diferentes, tanto negativas como positivas y dos tipos de litografías (óptica y electrónica). En función de la longitud y la anchura de las

cintas fabricadas (dimensiones micrométricas o nanométricas) las etapas de fabricación son distintas. A continuación se detalla cada una de ellas.

## B.1 Microcintas: tipo A y B.

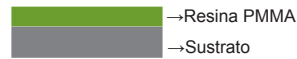
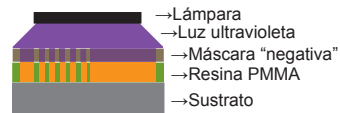
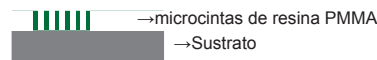
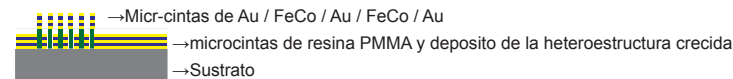
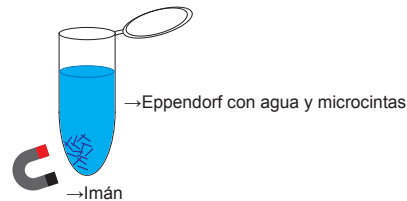
Las microcintas bicapa se crecen sobre resina para facilitar su liberación posterior por medio de un disolvente orgánico.

Existen dos procesos posibles. Uno de ellos basado en la combinación de resina tipo negativa (la exposición a la luz de la lámpara de la litografía hace que las cadenas poliméricas que forma la resina se endurezcan) y una máscara de litografía con los motivos con los que se desea trabajar sin cromar permitiendo así la exposición de luz en ese área. En el otro proceso, la resina usada es de tipo positiva (se rompen las cadenas poliméricas expuestas a la luz) y se usa una máscara de litografía en la que los motivos utilizados se encuentran cromados y el resto de las zonas no. Para la fabricación de las microcintas se ha usado esta segunda vía. Cada etapa del proceso ha sido ilustrada en la figura B.1. Las distintas etapas se realizaron en el mismo recinto dentro de la Sala Blanca,.

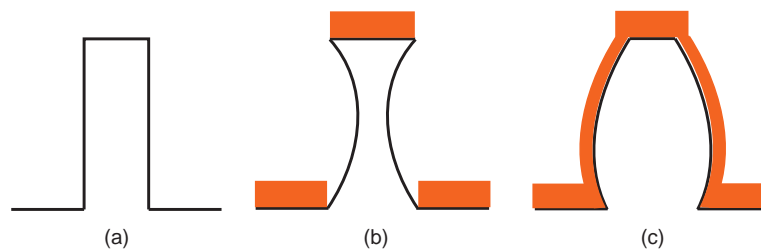
En la etapa 1, el sustrato de Si(100) es cubierto por la resina positiva. Se trabajó con dos resinas de tipo PMMA (polimetilmetacrilato) de la compañía *ALLRESIST*: AR-P 671.05 y AR-P 671.07. Estas resinas se diferencian en la viscosidad. La resina AR-P 671.05 presenta una viscosidad de 57.0 mPas a temperatura ambiente debido a que posee un 5 % de contenido sólido mientras que la resina AR-P 671.07 tiene 135.0 mPas de viscosidad por el 7 % de contenido sólido que posee. Esta diferencia de viscosidad provoca que el espesor del recubrimiento sea diferente. Para conseguir una capa homogénea en el recubrimiento se utilizó un *spinner* a 4000 rpm durante 60 s y un posterior endurecimiento de la resina en un hornillo (*hot plate*) a 160° durante 10 min. Bajo estas condiciones los espesores resultantes fueron de: 0.40  $\mu\text{m}$  con la resina AR-P 671.05 y 0.97  $\mu\text{m}$  con la resina AR-P 671.07.

En la etapa 2 se realiza la litografía óptica. Se utilizó la alineadora KARL SUSS MJB4. Se realizó la exposición a luz ultravioleta mediante 2 ciclos de 500 s a 3.8 A y 710 W de potencia de la lámpara. Se utilizó una máscara en la que los motivos que se desean producir estaban cromados. De esta forma el área expuesta a la luz ultravioleta es toda la superficie excepto el patrón referido a las microestructuras que se desea crear.

En la etapa 3 se produce el revelado de la litografía realizada. Se eliminó la resina debilitada en la exposición a la luz ultravioleta. Por ello se sumerge la muestra en el

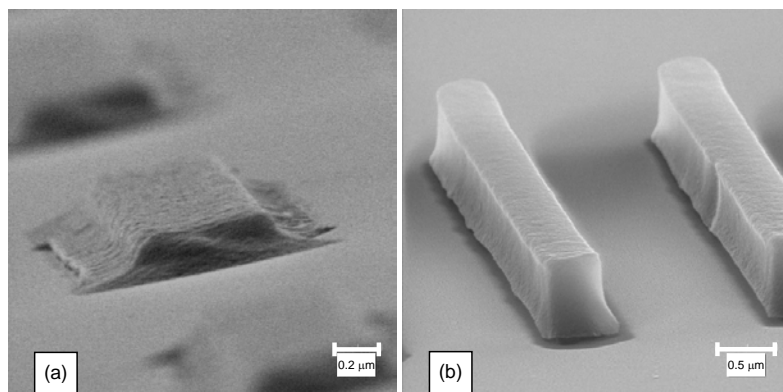
**Etapas 1:** Recubrimiento del sustrato y endurecimiento de la resina**Etapas 2:** Exposición de la resina a luz ultravioleta (litografía óptica)**Etapas 3:** revelado la resina**Etapas 4:** Crecimiento de heteroestructura: Au / FeCo / Au / FeCo / Au**Etapas 5:** Liberación y aclarado de las microcintas

**Figura B.1.** Se ilustran las etapas del procesado de las microcintas bicapa de FeCo utilizadas en el Capítulo B.2.



**Figura B.2.** Ilustración de diferentes perfiles de resina obtenidos tras distintos tiempos de revelado y el crecimiento posterior del material (en naranja) mediante pulverización catódica por magnetrón. (a) Caso ideal, (b) caso en el que se produce un sobre-revelado y (c) caso en el que el tiempo de revelado ha sido bajo. Se considera que el blanco y la muestra se encuentran alineados verticalmente.





**Figura B.3.** Imágenes de microscopía SEM de las microcintas bicapa de FeCo crecidas sobre distinto tipo de resina y tiempo de revelado: (a) AR-P 671.05 con  $t_{rev} = 3$  min y (b) AR-P 671.07 con  $t_{rev} = 4$  min 30 s.

revelador (AR-600-55) para revelar los motivos litografiados (*remove*) y a continuación se introduce sin aclarar en propanol (*stopper*) para frenar el revelado. El tiempo que la muestra permanece sumergida en el revelador ( $t_{rev}$ ) define el perfil de la microestructura de resina resultante. En un procesado ideal, el perfil de la microcinta de resina que se obtendría sería el mostrado en la figura B.2(a). Sin embargo, si el tiempo de revelado es mayor o menor del ideal las estructuras resultantes serían las representadas en los paneles (b) o (c) respectivamente. En este trabajo resultaba interesante obtener un perfil como el mostrado en la figura B.2(b). De este modo, en la etapa de crecimiento no se producía una película continua, sino que la microestructura crecida estaba aislada del material crecido sobre el sustrato de Si(100). El tiempo de revelado óptimo fue de 4 minutos y 30 s.

En la etapa 4 se crecen las bicapas magnéticas de FeCo separadas por Au. Cuando el sistema alcanzaba el vacío deseado ( $P_{base} = 1.7 \times 10^{-7} - 9.0 \times 10^{-8}$  mbar) se realizaba el crecimiento mediante pulverización catódica por magnetrón de la estructura: FeCo/Au/FeCo. Se crecieron 10 nm de Au al comienzo y al final de la estructura bicapa para evitar la oxidación y favorecer la biocompatibilidad de la microcinta. En la figura B.3 se muestran dos imágenes de microscopía SEM tras esta etapa del procesado para dos muestras: una con resina AR-P 671.05 y un  $t_{rev} = 3$  min (panel (a)) y otra con AR-P 671.07 y  $t_{rev} = 4$  min y 30 s (panel (b)). Se observa como el perfil y el espesor de la resina influye en el resultado final. Las cintas bicapa correspondientes al panel (a) resultaron mejor definidas. Además, como se ha comentado antes, las microcintas bicapa se crecen sobre resina para facilitar su liberación posterior por medio de un disolvente orgánico,

por tanto es necesario que el metal crecido no cubra por completo la resina. Por tanto, se utilizó el método empleado en el panel(b).

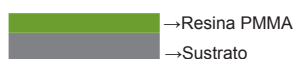
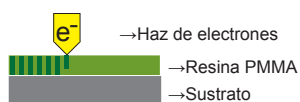
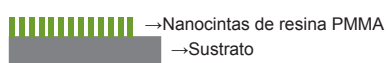
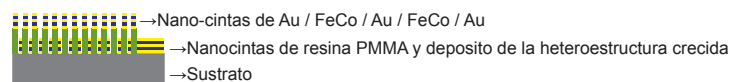
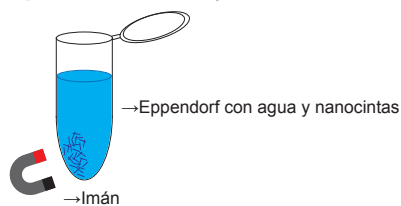
La etapa 5 es la última etapa, la de liberación de las microcintas en un medio líquido. Se sumergió el sustrato de Si con las microcintas crecidas sobre la resina en una *eppendorf*. Se realizaron 5 aclarados en acetona, 5 aclarados en propanol y 5 aclarados posteriores en agua. Se utilizó la acetona para diluir la resina y en consecuencia liberar las microcintas al medio líquido. El propanol se usó para eliminar la acetona y el agua para eliminar al propanol y dejar a las cintas en un medio biocompatible con las células. Entre un aclarado y el siguiente se aproximaba un imán al fondo del *eppendorf* (como ilustra la figura B.1) para atraer a las microcintas magnéticas libradas. Para evitar que las microcintas se fragmentasen se evitó el uso de ultrasonidos y en cambio se optó por trabajar con un agitador o *vortex*.

## B.2 Nanocintas: tipo C.

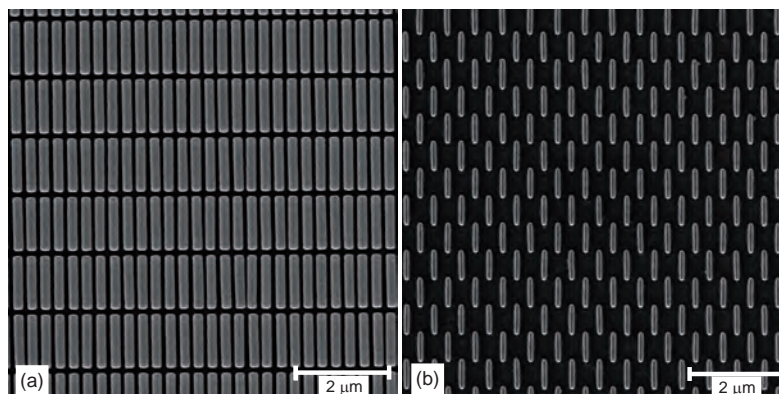
Se detallará a continuación las etapas llevadas a cabo en el procesamiento de nanocintas bicapa de FeCo utilizadas en el Capítulo B.2. Se utilizaron dos tipos de nanocintas: unas para los experimentos biológicos en cultivos celulares (denominadas cintas Tipo C) y otras para el análisis de composición y morfológico de cada una de las capas mediante microscopía TEM (que serán nombradas en este Apéndice como cintas Tipo D). Conviene señalar que ambas nanocintas bicapa de FeCo son estructuralmente idénticas, sólo se diferencian en el tipo de resina sobre la que fueron crecidas. En la figura B.4 se ilustran las cinco etapas.

En la etapa 1 se realiza el recubrimiento del sustrato. Nuevamente se utilizó Si(100) como sustrato y se limpió la superficie como se ha indicado al comienzo del Apéndice. Las nanocintas Tipo C fueron crecidas sobre resina AR-P 671.07. Esta resina PMMA se depositó sobre el sustrato. A continuación, en el *spinner*, se sometió a la muestra a 4000 rpm durante 1 min para homogeneizar la resina sobre la superficie y finalmente sobre un *hot plate* se endureció 2 min a 160°. Las nanocintas tipo D fueron crecidas sobre resina negativa ma-N 2403. Esta resina se extendió en el *spinner* durante 1 min a 4000 rpm y se endureció durante otro minuto a 90°.

En la etapa 2 se definen los motivos mediante litografía electrónica. Como cada tipo de muestra parte de una resina diferente, los motivos litografiados en cada caso son distintos. Para las cintas Tipo C, la resina utilizada fue positiva. En este tipo de resinas el haz

**Etapas 1:** Recubrimiento del sustrato y endurecimiento de la resina**Etapas 2:** Exposición de la resina a electrones (litografía electrónica)**Etapas 3:** revelado la resina**Etapas 4:** Crecimiento de heteroestructura: Au / FeCo / Au / FeCo / Au**Etapas 5:** Liberación y aclarado de las nanocintas

**Figura B.4.** Ilustración de las etapas del procesamiento de las nanocintas bicapa de FeCo utilizadas en el Capítulo B.2.



**Figura B.5.** Imágenes de microscopía SEM de nanocintas de resina (a) positiva (AR-600-55) y (b) negativa (ma-N 2403) tras su revelado. Ambas imágenes corresponden a un área de  $8\mu\text{m} \times 8\mu\text{m}$ .

de electrones rompe la cadena polimérica. De este modo, para obtener las nanocintas de resina, la pluma de electrones barre líneas verticales y horizontales en la superficie. De la intersección de estas líneas se generan las nanocintas. Esto generó una densidad máxima de cintas por unidad de superficie.

El mecanismo es diferente en las nanocintas Tipo D. Estas estructuras se crecen sobre resina negativa. En este caso el haz de electrones en contacto con la resina endurece el polímero, haciéndolo resistente al revelador. Así, en este método la pluma dibuja las nanocintas directamente. En la figura B.5(b) se muestra la disposición de las nanocintas sobre el sustrato. Se optó por alternar las nanoestructuras ya que los efectos de proximidad generados por los electrones secundarios no permite juntar estas estructuras. La densidad de cintas por unidad de superficie en este caso fue un 50 % menor. Ambas litografías electrónicas se realizaron en el mismo equipo (*CRESTEC CABL-9500C*) y bajo las mismas condiciones de energía y corriente de muestra ( $V = 50 \text{ KeV}$  -  $I = 100 \text{ pA}$ ).

La etapa de revelado y eliminación de la resina sobrante (etapa 3) se realizó de distinta forma según el tipo de nanocinta. Las de Tipo C fueron reveladas en AR-600-55 durante 3 min y posteriormente aclaradas en propanol para detener el revelado durante 30 s. Por último, para eliminar los restos de resina se aplicó un plasma de  $\text{O}_2$  durante 1 min a 10 W. Por otro lado, las cintas Tipo D fueron sumergidas primero en el revelador FM-319 durante 1 min. Para detener el revelado se aclaró durante 1 min la muestra en  $\text{H}_2\text{O}$ . A continuación se volvió a endurecer la resina en el hornillo durante 5 min a  $110^\circ$ . La figura B.5 muestra el resultado de esta rutina en ambos casos.

La etapa 4 de crecimiento de las capas de FeCo y de Au mediante pulverización catódica por magnetrón se realizó de la misma forma que el método seguido para las microcintas.

La etapa 5 corresponde al proceso de liberación y aclarado de las nanocintas de FeCo. Este último paso es idéntico al realizado con las microcintas y descrito en la Sección B.1 para el caso de las nanocintas crecidas sobre resina AR-P 671.07. En el caso de las nanocintas crecidas sobre resina negativa ma-N 2403, éstas fueron liberadas del sustrato sumergiendo la muestra en acetona y aplicando ultrasonidos. Se observó que las nanocintas se fragmentaban mucho menos que las microcintas al aplicar los ultrasonidos. Además la resina ma-N 2403 no se disolvía por completo con la acetona, lo que permitió hacer el experimento descrito en el Capítulo con microscopía TEM.

# Publicaciones

## 2016

1. Sol-gel synthesis and micro-Raman characterization of  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> micro- and nanoparticles. J. López-Sánchez, A. Serrano, M. Abuín, O. Rodríguez de la Fuente, N. Carmona. *Chemistry of Materials*. 28, 511-518 (2016)

2. Antiferromagnetic FeMn alloys electrodeposited from chloride-based electrolytes. Sandra Ruiz-Gomez, Rocio Ranchal, Manuel Abuín, Ana Maria Aragon, Victor Velasco, Pilar Marin, Arantzazu Mascaraque, Lucas Perez. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18, 8212-8218 (2016)

3. Tailoring the magnetization states in arrays of ferromagnetic nanostructures. M. Abuín, L. Pérez, M. A. García, A. Mascaraque, M. Maicas. *Enviado*.

4. Micro/Nanoribbons for celular apoptosis induced by low fecuency magnetic field. M. Abuín, M. Ramos, L. Pérez, A. Mascaraque, M. Maicas. *En preparación*.

## 2015

5. Ultrafast atomic diffusion inducing a reversible  $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ \leftrightarrow (\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$  transition on Sn/Si(111):B. W. Srour, A. Tejeda, M. Stoffel, M. Abuín, Y. Fagot-Revurat, P. Le Fèvre, A. Taleb-Ibrahimi, D. Malterre. *Phys. Rev. Lett.* 114,196101 (2015)

6. Determination of pressure effects on the  $\alpha \rightarrow \gamma$  phase transition and size of Fe in Nd-Fe-B spring exchange magnets. M.Abuín, Z.Turgut, N.Aronhime, V.Keylin, A. Leary, V. DeGeorge, J. Horwath, S. Lee Semiatin, David E. Laughlin, Michael E. McHenry. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 46, 5002-5010 (2015)

7. Multifunctional core-shell Co-SiO<sub>2</sub> nanowires via electrodeposition and sol-gel techniques. L. Martín-García, S. Ruiz-Gómez, M. Abuín, Y. Montaña, N. Camona and L. Pérez. *RSC Advances*. 5, 97503-97507 (2015)

**2014**

8. Tuning the magnetic properties of FeCo with pulsed DC magnetron sputtering. M. Abuín, L. Pérez, A. Mascaraque, M. Maicas. *CrystEngComm*. 16, 9528-9533 (2014).

9. Atomic and electronic structure of the  $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$  strained Sn reconstruction on Ge/Si(111). W. Srour, A. Tejeda, M. Stoffel, M. Abuín, Y. Fagot-Revurat, P. Le Fèvre, A. Taleb-Ibrahimi, D. Malterre. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. 195, 174-178 (2014)

**2013**

10. XAS study of Mn, Fe and Cu as indicators of historical glass decay. M. Abuín, A. Serrano, J. Chaboy, M.A. García, N. Carmona. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 28, 1118-1124 (2013)

11. Synchrotron radiation as a probe for Copper oxidation states in glass. M. Abuín, A. Serrano, J. Chaboy, M.A. García, N. Carmona. *Recent advances in glass, stained-glass and ceramics conservation*. 2013.

**2012**

12. Silica doped with lanthanum sol-gel thin films for corrosion protection. M. Abuín, A. Serrano, J. Llopis, M.A. García, N. Carmona. *Thin Solid Films*. 520, 5267-5271 (2012)

13. Epitaxial growth of Bi ultra-thin films on GaAs by electrodeposition. M. Plaza, M. Abuín, A. Mascaraque, M. A. Gonzalez-Barrio, L. Perez . *Materials Chemistry and Physics*. 134, 523-530 (2012)

14. On the discrimination between magnetite and maghemite by XANES measurements in fluorescence mode. A. Espinosa, A. Serrano, A. Llavona, J. Jimenez de la Morena, M. Abuín, A. Figuerola, T. Pellegrino, J. F. Fernández, M. Garcia Hernandez, G.R. Castro, M. A. García, *Meas. Sci. Technol.* 23, 015602-015608 (2012)

# Referencias

- [1] T. Gupta and A. H. Jayatissa, “Recent advances in nanotechnology: key issues & potential problem areas,” in *Nanotechnology, 2003. IEEE-NANO 2003. 2003 Third IEEE Conference on*, vol. 2, pp. 469–472, IEEE, 2003.
- [2] G. Wakefield, X. Wu, M. Gardener, B. Park, and S. Anderson, “Envirox fuel-borne catalyst: Developing and launching a nano-fuel additive,” *Technology Analysis and Strategic Management*, vol. 20, no. 1, pp. 127–136, 2008.
- [3] R. L. White, R. M. Newt, and R. F. W. Pease, “Patterned media: a viable route to 50 Gbit/in<sup>2</sup> and up for magnetic recording?,” *Magnetics, IEEE Transactions on*, vol. 33, no. 1, pp. 990–995, 1997.
- [4] J. Ruigrok, R. Coehoorn, S. Cumpson, and H. Kesteren, “Disk recording beyond 100 Gb/in.<sup>2</sup>: hybrid recording?,” *Journal of Applied Physics*, vol. 87, no. 9, pp. 5398–5403, 2000.
- [5] Z. A. Lewicka, A. F. Benedetto, D. N. Benoit, W. Y. William, J. D. Fortner, and V. L. Colvin, “The structure, composition, and dimensions of TiO<sub>2</sub> and ZnO nanomaterials in commercial sunscreens,” *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 13, no. 9, pp. 3607–3617, 2011.
- [6] V. S. Chan, “Nanomedicine: an unresolved regulatory issue,” *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, vol. 46, no. 3, pp. 218–224, 2006.
- [7] D. Goldhaber-Gordon, M. S. Montemerlo, J. C. Love, G. J. Opiteck, and J. C. Ellenbogen, “Overview of nanoelectronic devices,” *Proceedings of the IEEE*, vol. 85, no. 4, pp. 521–540, 1997.
- [8] J. Huang, M. Momenzadeh, and F. Lombardi, “An overview of nanoscale devices and circuits,” *Design & Test of Computers, IEEE*, vol. 24, no. 4, pp. 304–311, 2007.
- [9] M. Lundstrom, “Is nanoelectronics the future of microelectronics?,” in *Low Power Electronics and Design, 2002. ISLPED’02. Proceedings of the 2002 International Symposium on*, pp. 172–177, IEEE, 2002.
- [10] A. Bachtold, P. Hadley, T. Nakanishi, and C. Dekker, “Logic circuits with carbon nanotube transistors,” *Science*, vol. 294, no. 5545, pp. 1317–1320, 2001.
- [11] T. Min, Q. Chen, R. Beach, G. Jan, C. Horng, W. Kula, T. Torng, R. Tong, T. Zhong, D. Tang, *et al.*, “A study of write margin of spin torque transfer magnetic random access memory technology,” *Magnetics, IEEE Transactions on*, vol. 46, no. 6, pp. 2322–2327, 2010.



- [12] H. G. Craighead, "Nanoelectromechanical systems," *Science*, vol. 290, no. 5496, pp. 1532–1535, 2000.
- [13] N. Ledentsov, "Quantum dot laser," *Semiconductor Science and Technology*, vol. 26, no. 1, pp. 14001–14008, 2010.
- [14] J. E. Green, J. W. Choi, A. Boukai, Y. Bunimovich, E. Johnston-Halperin, E. DeIonno, Y. Luo, B. A. Sheriff, K. Xu, Y. S. Shin, *et al.*, "A 160-kilobit molecular electronic memory patterned at 1011 bits per square centimetre," *Nature*, vol. 445, no. 7126, pp. 414–417, 2007.
- [15] I. S. Vizirianakis, "Nanomedicine and personalized medicine toward the application of pharmacotyping in clinical practice to improve drug delivery outcomes," *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, vol. 7, no. 1, pp. 11–17, 2011.
- [16] E. Roduner, "Size matters: why nanomaterials are different," *Chemistry Soc. Rev.*, vol. 35, no. 2, pp. 583–592, 2006.
- [17] L. P. Kouwenhoven, D. G. Austing, and S. Tarucha, "Few-electron quantum dots," *Reports on Progress in Physics*, vol. 64, no. 6, pp. 701–736, 2001.
- [18] S. Neukermans, E. Janssens, Z. F. Chen, R. E. Silverans, P. v. R. Schleyer, and P. Lievens, "Extremely Stable Metal-Encapsulated  $\text{AlPb}_{10}^+$  and  $\text{AlPb}_{12}^+$  Clusters: Mass-Spectrometric Discovery and Density Functional Theory Study," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 92, p. 163401, 2004.
- [19] S. Lai, J. Guo, V. Petrova, G. Ramanath, and L. Allen, "Size-dependent melting properties of small tin particles: nanocalorimetric measurements," *Physical review letters*, vol. 77, no. 1, pp. 99–102, 1996.
- [20] E. Roduner, *Nanosopic materials: size-dependent phenomena*. Royal Society of Chemistry, 2006.
- [21] J. Jortner, "Cluster size effects," *Zeitschrift für Physik D Atoms, Molecules and Clusters*, vol. 24, no. 3, pp. 247–275, 1992.
- [22] K. Ounadjela and B. Hillebrands, *Spin dynamics in confined magnetic structures II*. Springer, 2003.
- [23] R. L. Stamps, S. Breitkreutz, J. Åkerman, A. V. Chumak, Y. Otani, G. E. W. Bauer, J.-U. Thiele, M. Bowen, S. a. Majetich, M. Kläui, I. L. Prejbeanu, B. Dieny, N. M. Dempsey, and B. Hillebrands, "The 2014 Magnetism Roadmap," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 47, no. 33, pp. 333001–333028, 2014.
- [24] R. Lavrijsen, J.-H. Lee, A. Fernández-Pacheco, D. C. M. C. Petit, R. Mansell, and R. P. Cowburn, "Magnetic ratchet for three-dimensional spintronic memory and logic.," *Nature*, vol. 493, pp. 647–50, 2013.
- [25] A. Imre, G. Csaba, L. Ji, a. Orlov, G. H. Bernstein, and W. Porod, "Majority logic gate for magnetic quantum-dot cellular automata.," *Science (New York, N.Y.)*, vol. 311, no. 5758, pp. 205–208, 2006.
- [26] D. a. Allwood, G. Xiong, C. C. Faulkner, D. Atkinson, D. Petit, and R. P. Cowburn, "Magnetic domain-wall logic.," *Science (New York, N.Y.)*, vol. 309, no. 5741, pp. 1688–1692, 2005.

- [27] M. A. Siddiq, M. T. Niemier, G. Csaba, X. S. Hu, W. Porod, and G. H. Bernstein, "Demonstration of Field-Coupled Input Scheme on Line of Nanomagnets," *IEEE Transactions on Magnetics*, vol. 49, no. 7, pp. 4460–4463, 2013.
- [28] L. J. Heyderman and R. L. Stamps, "Artificial ferroic systems: novel functionality from structure, interactions and dynamics.," *Journal of physics. Condensed matter : an Institute of Physics journal*, vol. 25, no. 36, pp. 363201–363230, 2013.
- [29] J. Ma, J. Hu, Z. Li, and C.-W. Nan, "Recent progress in multiferroic magnetoelectric composites: from bulk to thin films," *Advanced Materials*, vol. 23, no. 9, pp. 1062–1087, 2011.
- [30] W. Yu, P. S. Keatley, P. Gangmei, M. K. Marcham, T. H. J. Loughran, R. J. Hicken, S. a. Cavill, G. van der Laan, J. R. Childress, and J. a. Katine, "Observation of vortex dynamics in arrays of nanomagnets," *Physical Review B*, vol. 91, no. 17, pp. 1–10, 2015.
- [31] R. C. O'handley, *Modern magnetic materials: principles and applications*, vol. 830622677. Wiley New York, 2000.
- [32] C. Kittel, "Theory of the structure of ferromagnetic domains in films and small particles," *Physical Review*, vol. 70, no. 11-12, p. 965, 1946.
- [33] W. J. S. A. E. Berkowitz and P. Flanders, "Influence of crystallite size on the magnetic properties of acicular  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particules," *Journal of Applied Physics*, vol. 39, no. 2, pp. 1261–1263, 1968.
- [34] G. Herzer, "Grain size dependence of coercivity and permeability in nanocrystalline ferromagnets," *Magnetics, IEEE Transactions on*, vol. 26, no. 5, pp. 1397–1402, 1990.
- [35] R. Hasegawa, "Present status of amorphous soft magnetic alloys," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 215, pp. 240–245, 2000.
- [36] J. Martín, J. Nogues, K. Liu, J. Vicent, and I. K. Schuller, "Ordered magnetic nanostructures: fabrication and properties," *Journal of magnetism and magnetic materials*, vol. 256, no. 1, pp. 449–501, 2003.
- [37] J. Arcas, A. Hernando, J. Barandiarán, C. Prados, M. Vázquez, P. Marín, and A. Neuweiler, "Soft to hard magnetic anisotropy in nanostructured magnets," *Physical Review B*, vol. 58, no. 9, pp. 5193–5196, 1998.
- [38] B. C. Park, B. G. Kim, H. W. Seo, and Y. K. Kim, "Magnetic anisotropy evolution in CoFe/Au barcode nanowire arrays," *IEEE Transactions on Magnetics*, vol. 50, no. 1, pp. 1–4, 2014.
- [39] D. M. Love, K. N. Vyas, A. Fernández-Pacheco, J. Llandro, J. J. Palfreyman, T. Mitrelias, and C. H. W. Barnes, "A composite element bit design for magnetically encoded microcarriers for future combinatorial chemistry applications," *RSC Adv.*, vol. 5, no. 14, pp. 10211–10218, 2015.
- [40] K. Xie, X. Zhang, W. Lin, P. Zhang, and H. Sang, "Magnetization splitting in Landau and diamond-domain structures: Dependence on exchange interaction, anisotropy, and size," *Physical Review B*, vol. 84, no. 5, pp. 054460–054467, 2011.

- [41] R. Cowburn, "Property variation with shape in magnetic nanoelements," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 33, pp. R1–R16, 2000.
- [42] X. Han, R. Liu, Q. Liu, J. Wang, T. Wang, and F. Li, "Micromagnetic simulation of the magnetic spectrum of two magnetostatic coupled ferromagnetic stripes," *Physica B: Condensed Matter*, vol. 405, no. 4, pp. 1172–1175, 2010.
- [43] Ó. Iglesias-Freire, M. Jaafar, L. Pérez, O. de Abril, M. Vázquez, and a. Asenjo, "Domain configuration and magnetization switching in arrays of permalloy nanostripes," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 355, pp. 152–157, 2014.
- [44] J. Jelli, K. M. Lebecki, S. Hankemeier, R. Frömter, H. P. Oepen, F. Physik, U. Konstanz, A. Physik, and U. Hamburg, "Magnetic Domain Structure in Coupled Rectangular Nanostructures," *IEEE Transactions on Magnetics*, vol. 49, no. 3, pp. 1077–1081, 2013.
- [45] F. Zighem, T. Maurer, F. Ott, and G. Chaboussant, "Dipolar interactions in arrays of ferromagnetic nanowires: A micromagnetic study," *Journal of Applied Physics*, vol. 109, no. 1, pp. 13910–13918, 2011.
- [46] K. M. Lebecki, M. J. Donahue, and M. W. Gutowski, "Periodic boundary conditions for demagnetization interactions in micromagnetic simulations," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 41, no. 17, pp. 175005–175024, 2008.
- [47] A. O. Adeyeye and N. Singh, "Large area patterned magnetic nanostructures," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 41, no. 15, pp. 153001–153030, 2008.
- [48] H. Bei and E. George, "Synthesis, microstructure, and mechanical properties of fcco-vc composites," in *MRS Proceedings*, vol. 980, pp. 0980–II05, Cambridge Univ Press, 2006.
- [49] R.-m. Shi, Z. Wang, Y.-y. Jia, B. Fu, and Y. Long, "Influence of magnetic field annealing on saturation magnetostriction and  $\mu I$ -T curves for FeCo-based nanocrystalline alloy," *Journal of Applied Physics*, vol. 109, no. 7, pp. 7A328–7A334, 2011.
- [50] N. Ito, A. Michels, J. Kohlbrecher, J. Garitaonandia, K. Suzuki, and J. Cashion, "Effect of magnetic field annealing on the soft magnetic properties of nanocrystalline materials," *Journal of magnetism and magnetic materials*, vol. 316, no. 2, pp. 458–461, 2007.
- [51] T. Shimatsu, H. Katada, I. Watanabe, H. Muraoka, and Y. Nakamura, "Effect of lattice strain on soft magnetic properties in FeCo/NiFe (Cr) thin films with 2.4 T," *Magnetics, IEEE Transactions on*, vol. 39, no. 5, pp. 2365–2367, 2003.
- [52] N. Sun and S. Wang, "Soft high saturation magnetization (Fe 0.7 Co 0.3) 1-x N x thin films for inductive write heads," *Magnetics, IEEE Transactions on*, vol. 36, no. 5, pp. 2506–2508, 2000.
- [53] H. Katada, T. Shimatsu, I. Watanabe, H. Muraoka, and Y. Nakamura, "Soft magnetic properties and microstructure of NiFe (Cr)/FeCo/NiFe (Cr) films with large saturation magnetization," *Magnetics, IEEE Transactions on*, vol. 38, no. 5, pp. 2225–2227, 2002.
- [54] Q. Zhan, Z. Chen, D. Xue, F. Li, H. Kunkel, X. Zhou, R. Roshko, and G. Williams, "Structure and magnetic properties of Fe-Co nanowires in self-assembled arrays," *Physical Review B*, vol. 66, no. 13, pp. 134436–134442, 2002.

- [55] M. Mao, T. Schneider, R. Bubber, J. Kools, X. Liu, Z. Altounian, C.-L. Lee, A. Devasahayam, and K. Rook, "Optimization of high B<sub>sat</sub> FeCo films for write pole applications," *Journal of Applied Physics*, vol. 97, no. 10, pp. 10F908–10F912, 2005.
- [56] C. Mathieu, V. Inturi, and M. Hadley, "Magnetic Anisotropy Dispersion in FeCo Films," *IEEE Transactions on Magnetics*, vol. 44, no. 4, pp. 431–434, 2008.
- [57] J. MacLaren, T. Schulthess, W. Butler, R. Sutton, and M. McHenry, "Electronic structure, exchange interactions, and Curie temperature of FeCo," *Journal of applied physics*, vol. 85, no. 8, pp. 4833–4835, 1999.
- [58] A. Jakobsson, B. Sanyal, G. Bihlmayer, and Blugel, "Tuning the Curie temperature of FeCo compounds by tetragonal distortion," *Applied Physics Letters*, vol. 103, no. 10, pp. 102404–102408, 2013.
- [59] C. Franz, M. Czerner, and C. Heiliger, "Influence of the magnetic material on tunneling magnetoresistance and spin-transfer torque in tunnel junctions: Ab initio studies," *Physical Review B*, vol. 88, no. 9, pp. 94421–94432, 2013.
- [60] V. Inturi, H. Yin, M. Kief, M. Hadley, and C. Mathieu, "Practical FeCo Films for Perpendicular Writer Pole," *IEEE Transactions on Magnetics*, vol. 48, no. 5, pp. 1718–1722, 2012.
- [61] N. N. Phuoc, G. Chai, and C. K. Ong, "Enhancing exchange bias and tailoring microwave properties of FeCo/MnIr multilayers by oblique deposition," *Journal of Applied Physics*, vol. 112, no. 11, pp. 113908–113914, 2012.
- [62] M. Bowen, V. Cros, F. Petroff, a. Fert, C. Martínez Boubeta, J. L. Costa-Kramer, J. V. Anguita, a. Cebollada, F. Briones, J. M. de Teresa, L. Morellión, M. R. Ibarra, F. Guell, F. Peirió, and a. Cornet, "Large magnetoresistance in Fe/MgO/FeCo(001) epitaxial tunnel junctions on GaAs(001) ," *Applied Physics Letters*, vol. 79, no. 11, pp. 1655–1657, 2001.
- [63] M. Romera, M. Muñoz, M. Maicas, J. Michalik, J. de Teresa, C. Magén, and J. Prieto, "Enhanced exchange and reduced magnetization of Gd in an Fe/Gd/Fe trilayer," *Physical Review B*, vol. 84, no. 9, pp. 1–5, 2011.
- [64] C. Mathieu, M. J. Hadley, and V. R. Inturi, "Within wafer magnetic anisotropy in sputtered FeCo films," *Journal of Applied Physics*, vol. 103, no. 7, pp. 07E715–3, 2008.
- [65] X. Liu, H. Kanda, and A. Morisako, "The effect of underlayers on FeCo thin films," *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 012037, pp. 1–6, 2011.
- [66] M. Vopsaroiu, M. Georgieva, P. J. Grundy, G. Vallejo Fernandez, S. Manzoor, M. J. Thwaites, and K. OGrady, "Preparation of high moment CoFe films with controlled grain size and coercivity," *Journal of Applied Physics*, vol. 97, no. 10, pp. 10N303–1, 2005.
- [67] T. Prasanna Kumari, M. Manivel Raja, A. Kumar, S. Srinath, and S. Kamat, "Effect of thickness on structure, microstructure, residual stress and soft magnetic properties of DC sputtered Fe<sub>65</sub>Co<sub>35</sub> soft magnetic thin films," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 365, pp. 93–99, 2014.
- [68] J. W. Bradley and T. Welzel, "Physics and phenomena in pulsed magnetrons: an overview," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 42, no. 9, pp. 93001–93023, 2009.

- [69] P. Kelly and R. Arnell, "Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications," *Vacuum*, vol. 56, no. 3, pp. 159–172, 2000.
- [70] M. Audronis, P. Kelly, R. Arnell, and A. Valiulis, "Pulsed magnetron sputtering of chromium boride films from loose powder targets," *Surface and Coatings Technology*, vol. 200, no. 14-15, pp. 4166–4173, 2006.
- [71] P. J. Kelly and J. W. Bradley, "Pulsed magnetron sputtering process overview and applications," *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, vol. 11, no. 9, pp. 1101–1107, 2009.
- [72] R. Ranchal, S. Fin, D. Bisero, and C. Aroca, "Tailoring the magnetic anisotropy and domain patterns of sputtered TbFeGa alloys," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 582, pp. 839–843, 2014.
- [73] R. Williams, "Iron and the origin of life," *Nature*, vol. 343, no. 6255, pp. 213–214, 1990.
- [74] R. P. B. Richard B Frankel, "Magnetite and magnetotaxis in microorganisms," *Bioelectromagnetics*, vol. 10, no. 3, pp. 223–237, 2009.
- [75] S. M. R. B. F. Dennis A Bazylinski, Brigid R Heywood, "Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and Fe<sub>3</sub>S<sub>4</sub> in a Bacterium," *Nature*, vol. 366, no. 3, p. 218, 1993.
- [76] D. F. A. L. J. M. P. Andre Scheffel, Manuela Gruska and D. Schuler, "An acidic protein aligns magnetosomes along a filamentous structure in magnetotactic bacteria," *Nature*, vol. 440, pp. 110–114, 2006.
- [77] M. J. Donlin, R. F. Frey, C. Putnam, J. Proctor, and J. K. Bashkin, "Analysis of iron in ferritin, the iron-storage protein: a general chemistry experiment," *Journal of chemical education*, vol. 75, no. 4, pp. 437–442, 1998.
- [78] G. M. Brittenham, A. R. Cohen, C. E. McLaren, M. B. Martin, P. M. Griffith, A. W. Nienhuis, N. S. Young, C. J. Allen, D. E. Farrell, and J. W. Harris, "Hepatic iron stores and plasma ferritin concentration in patients with sickle cell anemia and thalassemia major," *American journal of hematology*, vol. 42, no. 1, pp. 81–85, 1993.
- [79] "Nanotechnologies for Alzheimer's disease: diagnosis, therapy, and safety issues," *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*.
- [80] K. Jellinger, W. Paulus, I. Grundke-Iqbal, P. Riederer, and M. Youdim, "Brain iron and ferritin in Parkinson's and Alzheimer's diseases," *Journal of Neural Transmission-Parkinson's Disease and Dementia Section*, vol. 2, no. 4, pp. 327–340, 1990.
- [81] G. Linazasoro, "Potential applications of nanotechnologies to parkinson's disease therapy," *Parkinsonism and Related Disorders*, vol. 14, no. 5, pp. 383–392, 2008.
- [82] J. L. West and N. J. Halas, "Applications of nanotechnology to biotechnology: Commentary," *Current opinion in Biotechnology*, vol. 11, no. 2, pp. 215–217, 2000.
- [83] S. S. Agasti, S. Rana, M.-H. Park, C. K. Kim, C.-C. You, and V. M. Rotello, "Nanoparticles for detection and diagnosis," *Advanced Drug Delivery Reviews*, vol. 62, no. 3, pp. 316–328, 2010.

- [84] S. Sahoo, S. Parveen, and J. Panda, "The present and future of nanotechnology in human health care," *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, vol. 3, no. 1, pp. 20–31, 2007.
- [85] F. J. Robert A., "What is nanomedicine?," *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, vol. 1, no. 1, pp. 2–9, 2005.
- [86] G. C. Papaefthymiou, "Nanoparticle magnetism," *Nano Today*, vol. 4, no. 5, pp. 438–447, 2009.
- [87] M. C. Roco, "Nanotechnology: convergence with modern biology and medicine," *Current Opinion in Biotechnology*, vol. 14, no. 3, pp. 337–346, 2003.
- [88] P. Zrazhevskiy and X. Gao, "Multifunctional quantum dots for personalized medicine," *Nano Today*, vol. 4, no. 5, pp. 414–428, 2009.
- [89] K. Donaldson and C. A. Poland, "Nanotoxicity: challenging the myth of nano-specific toxicity," *Current opinion in biotechnology*, vol. 24, no. 4, pp. 724–734, 2013.
- [90] J. R. Wong, K. J. Lee, J.-J. Shu, and F. Shao, "Magnetic fields facilitate dna-mediated charge transport," *Biochemistry*, vol. 54, no. 21, pp. 3392–3399, 2015.
- [91] C. Xu, J. Xie, D. Ho, C. Wang, N. Kohler, E. G. Walsh, J. R. Morgan, Y. E. Chin, and S. Sun, "Au- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  dumbbell nanoparticles as dual-functional probes," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 47, no. 1, pp. 173–176, 2008.
- [92] A. Hoshino, K. Fujioka, T. Oku, M. Suga, Y. F. Sasaki, T. Ohta, M. Yasuhara, K. Suzuki, and K. Yamamoto, "Physicochemical properties and cellular toxicity of nanocrystal quantum dots depend on their surface modification," *Nano Letters*, vol. 4, no. 11, pp. 2163–2169, 2004.
- [93] J. Jiang, G. Oberdörster, A. Elder, R. Gelein, P. Mercer, and P. Biswas, "Does nanoparticle activity depend upon size and crystal phase?," *Nanotoxicology*, vol. 2, no. 1, pp. 33–42, 2008.
- [94] J. Jiang, G. Oberdörster, and P. Biswas, "Characterization of size, surface charge, and agglomeration state of nanoparticle dispersions for toxicological studies," *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 11, no. 1, pp. 77–89, 2009.
- [95] J. X. Zhang and L. Q. Chen, "Magnetic reversal of double-layer patterned nanosquares," *Journal of Applied Physics*, vol. 97, no. 8, pp. 084313–084317, 2005.
- [96] a. O. Adeyeye, S. Goolaup, N. Singh, C. C. Wang, X. S. Gao, C. a. Ross, W. Jung, and F. J. Castaño, "Magnetostatic coupling in arrays of elongated Ni 80 Fe 20 rings," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 40, no. 21, pp. 6479–6483, 2007.
- [97] A. Riedinger, P. Guardia, A. Curcio, M. A. Garcia, R. Cingolani, L. Manna, and T. Pellegrino, "Subnanometer local temperature probing and remotely controlled drug release based on azo-functionalized iron oxide nanoparticles," *Nano letters*, vol. 13, no. 6, pp. 2399–2406, 2013.
- [98] A. Jordan, R. Scholz, P. Wust, H. Fahling, and R. Felix, "Magnetic fluid hyperthermia MFH Cancer treatment with AC magnetic field induced excitation of biocompatible superparamagnetic nanoparticles," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 201, no. 1, pp. 413–419, 1999.

- [99] A. Chicheł, J. Skowronek, M. Kubaszewska, and M. Kanikowski, "Hyperthermia—description of a method and a review of clinical applications," *Reports of Practical Oncology & Radiotherapy*, vol. 12, no. 5, pp. 267–275, 2007.
- [100] E. S. Kawasaki and A. Player, "Nanotechnology, nanomedicine, and the development of new, effective therapies for cancer," *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, vol. 1, no. 2, pp. 101–109, 2005.
- [101] A. Jordan, R. Scholz, K. Maier-Hauff, M. Johannsen, P. Wust, J. Nadobny, H. Schirra, H. Schmidt, S. Deger, S. Loening, W. Lanksch, and R. Felix, "Presentation of a new magnetic field therapy system for the treatment of human solid tumors with magnetic fluid hyperthermia," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 225, no. 2, pp. 118–126, 2001.
- [102] C. Guibert, V. Dupuis, V. Peyre, and J. Fresnais, "Hyperthermia of magnetic nanoparticles: Experimental study of the role of aggregation," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 119, no. 50, pp. 28148–28154, 2015.
- [103] A. Jordan, P. Wust, H. Fahling, W. John, A. Hinz, and R. Felix, "Inductive heating of ferrimagnetic particles and magnetic fluids physical evaluation of their potential for hyperthermia," *International Journal of Hyperthermia*, vol. 25, no. 7, pp. 499–511, 2009.
- [104] T. L. Kline, Y.-H. Xu, Y. Jing, and J.-P. Wang, "Biocompatible high-moment FeCo-Au magnetic nanoparticles for magnetic hyperthermia treatment optimization," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 321, no. 10, pp. 1525–1528, 2009.
- [105] H. Joisten, T. Courcier, P. Balint, P. Sabon, J. Faure-Vincent, S. Auffret, and B. Dieny, "Self-polarization phenomenon and control of dispersion of synthetic antiferromagnetic nanoparticles for biological applications," *Applied Physics Letters*, vol. 97, no. 25, pp. 3112–3115, 2010.
- [106] D. Kim, E. Rozhkova, I. Ulasov, S. Bader, T. Rajh, M. Lesniak, and V. Novosad, "Bio-functionalized magnetic-vortex microdiscs for targeted cancer-cell destruction (supplemental material)," *Nature materials*, vol. 9, no. 2, pp. 165–171, 2010.
- [107] A. Wyllie, "Apoptosis: cell death in tissue regulation," *The Journal of pathology*, vol. 153, no. 4, pp. 313–316, 1987.
- [108] T. Nishida, M. Notomi, R. Iga, and T. Tamamura, "Quantum wire fabrication by e-beam elithography using high-resolution and high-sensitivity e-beam resist zep-520," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 31, no. 12S, p. 4508, 1992.
- [109] K. Koshelev, M. A. Mohammad, T. Fito, K. L. Westra, S. K. Dew, and M. Stepanova, "Comparison between ZEP and PMMA resists for nanoscale electron beam lithography experimentally and by numerical modeling," *Journal of Vacuum Science & Technology B*, vol. 29, no. 6, pp. 06F306–06F315, 2011.
- [110] H. Cole, "Bragg's law and energy sensitive detectors," *Journal of Applied Crystallography*, vol. 3, no. 5, pp. 405–406, 1970.
- [111] A. Monshi, M. R. Foroughi, and M. R. Monshi, "Modified Scherrer equation to estimate more accurately nano-crystallite size using XRD," *World Journal of Nano Science and Engineering*, vol. 2, no. 03, pp. 154–160, 2012.

- 
- [112] A. Beer, "Determination of the absorption of red light in colored liquids," *Annalen der Physik und Chemie*, vol. 86, no. 03, pp. 78–88, 1852.
- [113] I. Horcas, R. Fernández, J. Gomez-Rodriguez, J. Colchero, J. Gómez-Herrero, and A. Baro, "WSXM: a software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology," *Review of Scientific Instruments*, vol. 78, no. 1, pp. 013705–013713, 2007.
- [114] S. Foner, "Versatile and sensitive vibrating-sample magnetometer," *The review of scientific instruments*, vol. 30, no. 7, pp. 548–557, 1959.
- [115] D. A. Allwood, G. Xiong, M. D. Cooke, and R. P. Cowburn, "Magneto-optical Kerr effect analysis of magnetic nanostructures," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 36, no. 18, pp. 2175–2182, 2003.
- [116] M. Grimsditch and P. Vavassori, "The diffracted magneto-optic kerr effect: what does it tell you?," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 16, no. 9, p. R275, 2004.
- [117] M. R. Scheinfein, "LLG, micromagnetics simulator," 2008.
- [118] C. Mathieu, H.-J. Liu, K. S. Buchanan, and V. R. Inturi, "Volume exchange in soft FeCo films of high magnetization," *Journal of Applied Physics*, vol. 111, no. 7, p. 07A306, 2012.
- [119] F. Schreiber and Z. Frait, "Spin-wave resonance in high-conductivity films: The Fe-Co alloy system," *Physical Review B*, vol. 54, no. 9, pp. 6473–6480, 1996.
- [120] M. Abuíñ, L. Pérez, a. Mascaraque, and M. Maicas, "Tuning the magnetic properties of FeCo by pulsed DC magnetron sputtering," *CrystEngComm*, vol. 16, no. 40, pp. 9528–9533, 2014.
- [121] F. Ott, T. Maurer, G. Chaboussant, Y. Soumare, J.-Y. Piquemal, and G. Viau, "Effects of the shape of elongated magnetic particles on the coercive field," *Journal of Applied Physics*, vol. 105, no. 1, pp. 3915–13922, 2009.
- [122] V. Assuncao, E. Fortunato, A. Marques, H. Aguas, I. Ferreira, M. Costa, and R. Martins, "Influence of the deposition pressure on the properties of transparent and conductive zno: Ga thin-film produced by rf sputtering at room temperature," *Thin solid films*, vol. 427, no. 1, pp. 401–405, 2003.
- [123] R. Yu, S. Basu, Y. Zhang, and J. Q. Xiao, "Magnetic domains and coercivity in feco soft magnetic alloys," *Journal of applied physics*, vol. 85, pp. 6034–6036, 1999.
- [124] L. Néel, "Magnetisme-sur un nouveau mode de couplage entre les animantations de deux couches minces ferromagnetiques," *C. R. Acad. Sci.*, vol. 255, no. 15, pp. 1676–1679, 1962.
- [125] B. Schrag, A. Anguelouch, S. Ingvarsson, G. Xiao, Y. Lu, P. Trouilloud, A. Gupta, R. Wanner, W. Gallagher, P. Rice, *et al.*, "Neel orange peel coupling in magnetic tunneling junction devices," *Applied Physics Letters*, vol. 77, no. 15, pp. 2373–2375, 2000.
- [126] M. Masuda, T. Utsunomiya, T. Fujii, and S. Uchiyama, "Magnetic coupling between two Ni-Fe layers separated by SiO<sub>2</sub>," *Magnetics, IEEE Transactions on*, vol. 8, no. 3, pp. 279–279, 1972.
- [127] T. Yamamoto, "Assignment of pre-edge peaks in k-edge x-ray absorption spectra of 3d transition metal compounds: electric dipole or quadrupole?," *X-Ray Spectrometry*, vol. 37, no. 6, pp. 572–584, 2008.



- [128] V. F. Puentes, K. M. Krishnan, and A. P. Alivisatos, "Colloidal nanocrystal shape and size control: the case of cobalt," *Science*, vol. 291, no. 5511, pp. 2115–2117, 2001.
- [129] M. D. Cooke, L.-c. Wang, R. Watts, R. Zuberek, and G. Heydon, "The effect of thermal treatment, composition and substrate on the texture and magnetic properties of FeCo thin films," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 1450, pp. 1450–1459, 2000.
- [130] X. Liu and A. Morisako, "Soft magnetic properties of FeCo films with high saturation magnetization," *Journal of Applied Physics*, vol. 103, p. 07E726/07E729, 2008.
- [131] D. Koningsberger and R. Prins, "X-ray absorption: principles, applications, techniques of EXAFS, SEXAFS, and XANES," 1988.
- [132] G. L. Bezemer, J. H. Bitter, H. P. Kuipers, H. Oosterbeek, J. E. Holewijn, X. Xu, F. Kapteijn, A. J. van Dillen, and K. P. de Jong, "Cobalt particle size effects in the fischer-tropsch reaction studied with carbon nanofiber supported catalysts," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 128, no. 12, pp. 3956–3964, 2006.
- [133] D. Koningsberger and R. Prins, "X-ray Absorption: Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS, and XANES," 1988.
- [134] D. Palmer, "Crystallmaker crystallmaker software ltd," *Yarnton, Oxfordshire, England*, 2009.
- [135] M. Abuín, L. Pérez, a. Mascaraque, and M. Maicas, "Tuning the magnetic properties of FeCo by pulsed DC magnetron sputtering," *CrystEngComm*, vol. 16, no. 40, pp. 9528–9533, 2014.
- [136] L. Nordström, P. Lang, R. Zeller, and P. Dederichs, "Influence of the magnetic-layer thickness on the interlayer exchange coupling: Competition between oscillation periods," *Physical Review B*, vol. 50, no. 17, pp. 13058–13061, 1994.
- [137] M. Yang, J. Berezovsky, P. Crowell, and C. Campbell, "Simulations of magnetic dynamics in iron-cobalt films," *Condensed Matter Theories*, vol. 17, pp. 295–306, 2003.
- [138] Z. Yan, X. Fan, and Z. Li *Nanoscale research letters*, no. 1, pp. 1–5.
- [139] A. Adeyeye, J. Bland, C. Daboo, and D. Hasko, "Magnetostatic interactions and magnetization reversal in ferromagnetic wires," *Physical Review B*, vol. 56, no. 6, pp. 3265–3271, 1997.
- [140] T. Maurer, F. Zighem, W. Fang, F. Ott, G. Chaboussant, Y. Soumare, K. A. Atmane, J.-Y. Piquemal, and G. Viau, "Dipolar interactions in magnetic nanowire aggregates," *Journal of Applied Physics*, vol. 110, no. 12, pp. 123924–123930, 2011.
- [141] J. Dieckhoff, M. Schilling, and F. Ludwig, "Fluxgate based detection of magnetic nanoparticle dynamics in a rotating magnetic field," *Applied Physics Letters*, vol. 99, no. 11, pp. 112501–112504, 2011.
- [142] R. T. Borlinghaus and A. C. Mülter, "Clearing Procedures for Deep Tissue Imaging," 2014.
- [143] C. Legrand, J. Bour, C. Jacob, J. Capiaumont, A. Martial, A. Marc, M. Wudtke, G. Kretzmer, C. Demangel, D. Duval, *et al.*, "Lactate dehydrogenase (ldh) activity of the number of dead cells in the medium of cultured eukaryotic cells as marker," *Journal of biotechnology*, vol. 25, no. 3, pp. 231–243, 1992.

- [144] R. Kumar, V. Verma, V. Sharma, A. Jain, V. Singh, A. Sarswat, J. P. Maikhuri, V. L. Sharma, and G. Gupta, "A precisely substituted benzopyran targets androgen refractory prostate cancer cells through selective modulation of estrogen receptors," *Toxicology and applied pharmacology*, vol. 283, no. 3, pp. 187–197, 2015.
- [145] A. Sebastian, S. A. Iqbal, J. Colthurst, S. W. Volk, and A. Bayat, "Electrical Stimulation Enhances Epidermal Proliferation in Human Cutaneous Wounds by Modulating p53–SIVA1 Interaction," *Journal of Investigative Dermatology*, vol. 135, no. 4, pp. 1166–1174, 2015.
- [146] T. Schatton, G. F. Murphy, N. Y. Frank, K. Yamaura, A. M. Waaga-Gasser, M. Gasser, Q. Zhan, S. Jordan, L. M. Duncan, C. Weishaupt, *et al.*, "Identification of cells initiating human melanomas," *Nature*, vol. 451, no. 7176, pp. 345–349, 2008.
- [147] Y. Tsujimoto, "Apoptosis and necrosis: intracellular ATP level as a determinant for cell death modes," *Cell Death & Differentiation*, vol. 4, no. 6, pp. 429–435, 1997.
- [148] Y. Nakamura-López, N. Villegas-Sepúlveda, R. E. Sarmiento-Silva, and B. Gómez, "Intrinsic apoptotic pathway is subverted in mouse macrophages persistently infected by RSV," *Virus research*, vol. 158, no. 1, pp. 98–107, 2011.
- [149] D. Vaught, J. Chen, and D. M. Brantley-Sieders, "Regulation of mammary gland branching morphogenesis by EphA2 receptor tyrosine kinase," *Molecular biology of the cell*, vol. 20, no. 10, pp. 2572–2581, 2009.
- [150] G. Cohen, X. Sun, R. Snowden, D. Dinsdale, and D. Skilleter, "Key morphological features of apoptosis may occur in the absence of internucleosomal dna fragmentation," *Biochemical Journal*, vol. 286, no. 2, pp. 331–334, 1992.
- [151] S. A. Susin, H. K. Lorenzo, N. Zamzami, I. Marzo, B. E. Snow, G. M. Brothers, J. Mangion, E. Jacotot, P. Costantini, M. Loeffler, *et al.*, "Molecular characterization of mitochondrial apoptosis-inducing factor," *Nature*, vol. 397, no. 6718, pp. 441–446, 1999.
- [152] W. Rave, A. Hubert, and S. Member, "Magnetic Ground State of a Thin-Film Element," *IEEE Transactions on Magnetics*, vol. 36, no. 6, pp. 3886–3899, 2000.
- [153] M. R. R. Azad, A. Kobs, B. Beyersdorff, P. Staeck, G. Hoffmann, R. Frömter, and H. P. Oepen, "Magnetostatic interaction of permalloy rectangles exhibiting a Landau state investigated by magnetotransport of single rectangles," *Physical Review B*, vol. 90, no. 1, pp. 014404–014413, 2014.
- [154] S. Hankemeier, R. Frömter, N. Mikuszeit, D. Stickler, H. Stillrich, S. Pütter, E. Vedmedenko, and H. Oepen, "Magnetic Ground State of Single and Coupled Permalloy Rectangles," *Physical Review Letters*, vol. 103, no. 14, pp. 147204–147208, 2009.
- [155] L. Wang, J. Luo, M. M. Maye, Q. Fan, Q. Rendeng, M. H. Engelhard, C. Wang, Y. Lin, and C.-J. Zhong, "Iron oxide-gold core-shell nanoparticles and thin film assembly," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 15, no. 18, pp. 1821–1832, 2005.
- [156] Y. Nakatani, A. Thiaville, and J. Miltat, "Head-to-head domain walls in soft nano-strips: A refined phase diagram," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 290–291 PA, pp. 750–753, 2005.

- [157] B. B. Pant, “Effect of interstrip gap on the sensitivity of high sensitivity magnetoresistive transducers,” *Journal of applied physics*, vol. 79, no. 8, pp. 6123–6125, 1996.